

ANA ION

**METODE
ELECTROCHIMICE
ÎN ANALIZA CHIMICĂ**

ANA ION

FLORINEL GABRIEL BĂNICĂ

**METODE
ELECTROCHIMICE
ÎN
ANALIZA
CHIMICĂ**

PREFAȚĂ

Lucrarea *Metode electrochimice în analiza chimică* este o ediție revizuită și extinsă a volumului cu același titlu, publicat în anul 2000 la Editura Printech din București.

Cartea este destinată în primul rând studenților care se pregătesc în acest domeniu. De aceea, lucrarea a fost concepută la un nivel de accesibilitate corespunzător. Astfel, în primele două capitole sunt prezentate într-o formă generală aspectele legate de analiza chimică prin metode instrumentale, precum și diferite modalități de utilizare a proprietăților fizico-chimice ale unei probe pentru a obține informație analitică.

Capitolul 3 include noțiuni generale de electrochimie, utile pentru fundamentarea aplicațiilor analitice ale mărimilor electrice caracteristice unui sistem electrochimic: curent electric, potențial electric, rezistență electrică sau cantitate de electricitate.

Metodele electrochimice de analiză, precum conductometria, potențimetria, voltametria și coulometria, sunt descrise în capitolele 4 - 7. Sunt prezentate date generale asupra metodelor, însoțite de detalii teoretice și experimentale, dar și aplicațiile acestora în analiza directă sau indirectă. Latura aplicațiilor analitice este completată prin prezentarea unor exerciții, propuse pentru rezolvare, și de asemenea prin indicații bibliografice relevante pentru domeniul abordat.

Ediția de față s-a completat cu un nou capitol, Capitolul 8, intitulat *Metode de separare și analiză bazate pe migrarea în câmp electric*. Introducerea acestui capitol, în care sunt expuse principiile electroforezei pe tub capilar, se datorează dezvoltării deosebite pe care a cunoscut-o această metodă în ultimii ani. De asemenea, s-au adăugat o serie de secțiuni noi, utile celor care doresc să cunoască tendințele actuale din domeniul metodelor electrochimice de analiză.

Lucrările incluse în Bibliografia generală pot fi consultate pentru aprofundarea problemelor expuse în această lucrare sau pentru a găsi modalități diferite de tratare a acestor probleme. Unele recomandări bibliografice, cu caracter specializat, s-au adăugat secțiunilor dedicate unor aspecte de interes deosebit.

Elaborarea acestei lucrări s-a realizat, în parte, la Departamentul de Chimie al Universității Norvegiene de Științe și Tehnologie (NTNU), căruia autorii îi sunt recunoscători pentru facilitățile puse la dispoziție.

Autorii mulțumesc, de asemenea, Consiliului Național pentru Finanțarea Învățământului Superior (Proiect 183/2000-2002) pentru sprijinul financiar acordat în vederea documentării și tipăririi lucrării.

Autorii

CUPRINS

Listă de simboluri	1
Abrevieri	5
Capitolul 1 Introducere în chimia analitică	7
1.1. Definiția și obiectivele chimiei analitice	7
1.2. Definirea analizei instrumentale	8
1.3. Componentele de bază ale instrumentelor analitice	9
1.4. Modalități de operare a instrumentelor computerizate	10
Capitolul 2 Caracteristici generale ale metodelor de analiză cantitativă	13
2.1. Funcția de etalonare în chimia analitică	13
2.1.1. Metode directe de analiză	13
2.1.2. Metode indirecte de analiză	19
2.2. Performanțele metodelor analitice	24
2.2.1. Precizia și exactitatea determinărilor analitice	25
2.2.2. Sensibilitatea metodei analitice	28
2.2.3. Limita de detecție	29
2.2.4. Selectivitatea metodei analitice	29
2.2.5. Domeniul de liniaritate al unei metode analitice	30
Capitolul 3 Noțiuni generale de electrochimie analitică	31
3.1. Reacții de oxido-reducere	31
3.2. Celule electrochimice	32
3.3. Tensiunea electromotoare a celulei galvanice	36
3.3.1. Ecuația lui Nernst	37
3.3.2. Electrocul-standard de hidrogen	40
3.3.3. Definirea convențională a potențialului de electrod	42
3.3.4. Determinarea experimentală a potențialului-standard	44
3.4. Potențialul de joncțiune	45
3.5. Transportul sarcinilor electrice în celula electrochimică	47
3.6. Clasificarea metodelor electrochimice de analiză	49
Capitolul 4 Metoda conductometrică de analiză	51
4.1. Transportul sarcinii electrice în soluții de electroliți	51
4.2. Legea migrării independente a ionilor	54
4.3. Determinarea experimentală a conductanței	59
4.4. Aplicații ale metodei conductometrice	62
4.4.1. Analiza conductometrică directă și controlul unor procese industriale	62
4.4.2. Analiza conductometrică indirectă	64
4.4.3. Aplicații în studiul echilibrelor chimice în soluții de electroliți	66
Probleme	68
Bibliografie	68

Capitolul 5	Metode potențimetrice de analiză	69
5.1.	Celula electrochimică pentru determinări potențimetrice	69
5.2.	Electrozi indicatori metalici	71
5.2.1.	Electrozi metal-ion de tipul I	71
5.2.2.	Electrozi metal-ion de tipul II	73
5.2.3.	Electrozi metal-ion de tipul III	78
5.2.4.	Electrozi redox	79
5.2.4.1.	Potențialul de electrod pentru un electrod redox	79
5.2.4.2.	Electrozi redox pentru determinarea pH-ului	81
5.3.	Electrozi indicatori cu membrană	82
5.3.1.	Electrodul cu membrană de sticlă pentru determinarea pH-ului	83
5.3.1.1.	Structura și proprietățile membranei de sticlă	83
5.3.1.2.	Principiul de funcționare a membranei de sticlă ca senzor de pH	84
5.3.1.3.	Structura electrodului cu membrană de sticlă	85
5.3.1.4.	Determinarea pH-ului cu electrodul de sticlă	86
5.3.1.5.	Caracteristicile electrodului de sticlă	87
5.3.2.	Electrozi cu membrană de sticlă selectivă pentru alți cationi	88
5.3.3.	Electrozi ion-selectivi cu membrană cristalină	88
5.3.4.	Electrozi ion-selectivi cu membrană lichidă	90
5.3.5.	Caracteristicile electrozilor ion-selectivi	93
5.4.	Senzori potențimetrci pentru gaze	95
5.4.1.	Principiul de funcționare	95
5.4.2.	Mecanismul de răspuns al senzorului potențimetric pentru CO ₂	96
5.5.	Senzori potențimetrci cu strat biocatalitic	97
5.6.	Senzori pentru ioni pe bază de dispozitive semiconductoare	99
5.6.1.	Materiale și dispozitive semiconductoare	100
5.6.2.	Senzori de tip ISFET - structură și mod de funcționare	101
5.6.3.	Aplicații ale dispozitivelor ISFET	103
5.7.	Aplicații analitice ale metodei potențimetrice de analiză	103
5.7.1.	Determinarea potențimetrică a pH-ului	103
5.7.2.	Metoda dreptei de calibrare	107
5.7.3.	Metoda adaosului unic de soluție standard	108
5.7.4.	Metoda adaosurilor succesive (metoda Gran)	109
5.7.5.	Titări potențimetrice	110
	Probleme	113
	Bibliografie	114
Capitolul 6	Metode voltametrice de analiză	116
6.1.	Curbe de polarizare pentru procese de electrod reversibile	117
6.1.1.	Viteza de reacție pentru un proces de electrod	118
6.1.2.	Semnificația cinetică a curentului electrolitic	119
6.1.3.	Starea de polarizare a unei semicelule	122
6.1.4.	Influența fenomenelor de transport asupra proceselor electrochimice	123
6.1.5.	Curenți-limită difuzionali	128
6.1.6.	Ecuția curbei de polarizare în regim staționar	129
6.2.	Cinetica reacțiilor electrochimice	135
6.2.1.	Energia de activare pentru reacțiile electrochimice	135

6.2.2.	Relația curent-potențial. Sisteme rapide și sisteme lente	138
6.2.3.	Reacția electrochimică în starea de echilibru. Curentul de schimb	142
6.2.4.	Influența transferului de masă asupra cineticii proceselor de electrod	143
6.2.5.	Efecte ale reversibilității asupra caracteristicilor analitice	146
6.2.6.	Electrozi polarizabili și electrozi nepolarizabili	147
6.3.	Metoda polarografică	149
6.3.1.	Electrodul de mercur picurător	150
6.3.2.	Curentul electrolitic în metoda polarografică	152
6.3.3.	Aspecte experimentale în analiza polarografică	157
6.3.4.	Caracteristicile electrodului de mercur picurător	161
6.3.5.	Curentul rezidual	162
6.3.6.	Tast-polarografia	164
6.3.7.	Electrodul de mercur cu curgere controlată	165
6.3.8.	Caracteristici analitice ale metodei polarografice	166
6.4.	Metode voltametrice sensibile și ultrasensibile	168
6.4.1.	Metoda cronoamperometrică	168
6.4.2.	Puls-polarografia normală (NPP)	171
6.4.3.	Puls-polarografia diferențială (DPP)	172
6.4.4.	Voltametria cu undă rectangulară (SWV)	175
6.4.5.	Polarografia în curent alternativ	177
6.4.6.	Metoda tensametrică	182
6.4.7.	Voltametria cu baleiaj liniar și voltametria ciclică	184
6.4.8.	Metode voltametrice cu pre-concentrare electrochimică	185
6.5.	Aplicații analitice ale metodelor voltametrice de analiză	191
6.5.1.	Reacții electrochimice cu aplicații în voltametria analitică	191
6.5.2.	Aplicații analitice directe	206
6.5.3.	Aplicații analitice indirecte	208
6.5.3.1.	Titarea amperometrică cu un singur electrod polarizabil	208
6.5.3.2.	Titarea amperometrică cu doi electrozi polarizabili	211
6.5.4.	Electrozi modificați chimic	213
6.5.5.	Senzori voltametrici	215
6.5.5.1.	Senzorul pentru oxigen	215
6.5.5.2.	Senzori enzimatici amperometrici	216
6.5.6.	Celule electrochimice în regim convectiv	218
6.5.7.	Ultramicroelectrozi	220
6.5.8.	Studiul suprafețelor prin microscopia electrochimică cu baleiaj	224
	Probleme	227
	Bibliografie	228
Capitolul 7	Metoda coulometrică	232
7.1.	Principiul metodei	232
7.2.	Variante ale metodei coulometrice	234
7.2.1.	Metoda coulometrică în regim potențiostatic	234
7.2.2.	Metoda coulometrică în regim amperostatic	235

7.3.	Aplicații analitice ale metodei coulometrice	237
7.3.1.	Aplicații analitice directe	237
7.3.2.	Aplicații analitice indirecte	238
7.3.3.	Alte aplicații analitice ale electrolizei	243
	Probleme	244
	Bibliografie	245
Capitolul 8	Metode de separare și analiză bazate pe migrarea în câmp electric	246
8.1.	Principii generale	246
8.2.	Structura electrică a interfeței solid-electrolit	247
8.3.	Curgerea electroosmotică	249
8.4.	Electroforeza	251
8.5.	Separarea prin electroforeză pe tub capilar	252
8.6.	Cromatografia electrocinetică micelară (CEM)	256
8.7.	Aspecte experimentale	258
8.7.1.	Detecția	259
8.7.2.	Introducerea probei în tubul capilar	262
8.8.	Eficiența și rezoluția separării electroforetice	263
8.9.	Aplicații analitice ale electroforezei pe tub capilar	265
	Bibliografie	265
	Soluțiile problemelor	266
	Bibliografie generală	269

LISTĂ DE SIMBOLURI

a	-	activitatea termodinamică
A	-	suprafața electrodului; absorbanta
$[A]$	-	concentrația speciei A (în mol/l)
A	-	constanta pre-exponențială din relația Arrhenius
b	-	factorul Nernst ($2,303RT/F$)
c	-	concentrație
$c_{O,i}$	-	concentrația speciei O la interfața electrod-soluție
$(c_{O,i})_{eq}$	-	concentrația speciei O la interfața electrod-soluție în condiții de echilibru
$c_{O,s}$	-	concentrația speciei O în volumul soluției
C	-	capacitatea electrică
D	-	coeficientul de difuziune
e	-	sarcina electrică elementară
E	-	intensitatea câmpului electric
E_a	-	eroarea absolută
E_r	-	eroarea relativă
f	-	coeficientul de activitate al speciei A
F_e	-	forța electrostatică
F_f	-	forța de frecare
F	-	constanta Faraday ($F = 96.487 \text{ A}\cdot\text{s/mol electroni}$)
g	-	acelerația gravitațională
G	-	energia liberă Gibbs
$\Delta G^\#$	-	energia de activare
$\Delta G_c^\#$	-	energia de activare pentru procesul catodic
$\Delta G_{c,0}^\#$	-	energia de activare pentru procesul catodic la un potențial de electrod egal cu potențialul standard
h	-	înălțimea
H	-	înălțimea talerului teoretic
i	-	intensitatea curentului electric
i_a	-	curentul anodic
i_c	-	curentul catodic
$i_{c,d}$	-	curent-limită de difuziune catodic

$i_{a,d}$	-	curent limită de difuziune anodic
i_d	-	curentul-limită de difuziune
\bar{i}_d	-	curent-limită de difuziune mediu
I	-	tăria ionică a unei soluții
j	-	densitatea de curent
j_a	-	densitatea de curent anodic
$j_{a,eq}$	-	densitatea curentului anodic în condiții de echilibru
j_c	-	densitatea de curent catodic
$j_{c,eq}$	-	densitatea curentului catodic în condiții de echilibru
j_0	-	densitatea curentului de schimb
j_0^o	-	densitatea curentului de schimb în starea standard
j_k	-	densitatea curentului cinetic
J	-	fluxul masic
J_O	-	fluxul masic pentru substanța O
k	-	echivalentul electrochimic
k^o	-	constanta de viteză în condiții standard (constanta de viteză standard)
k_a	-	constanta de viteză pentru reacția anodică
k_c	-	constanta de viteză pentru reacția catodică
$k_{i,j}$	-	coeficientul de selectivitate al metodei de determinare a speciei "i" în prezența interferențelor "j"
K	-	constanta de echilibru
K_a	-	constanta de aciditate
K_s	-	produsul de solubilitate
l	-	lungimea
L	-	conductanța
m	-	cantitatea de substanță
m	-	debitul de mercur
m_O	-	coeficientul de transfer de masă pentru specia O
n	-	numărul de electroni transferați într-o reacție de electrod
N	-	numărul de talere teoretice
N_A	-	numărul lui Avogadro
N_O	-	numărul de moli substanță O transformați într-o reacție de electrod
p_A	-	presiunea parțială a gazului A
P	-	probabilitatea; intensitatea unui fascicul de lumină
q	-	sarcina electrică superficială
Q	-	cantitatea de electricitate
R	-	rezistența electrică; rezoluția separării prin electroforeză

R_v	-	rezistența electrică a instrumentului
R_{cel}	-	rezistența electrică a celulei electrochimice
r	-	raza
r_c	-	raza capilarei
R	-	constanta gazului ideal ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
S	-	abaterea standard absolută
s_m	-	abaterea standard a mediei
s	-	coeficientul de abatere de la comportarea ideală, definit pentru un electrod indicator
S	-	sensibilitatea unei metode
S_t	-	sensibilitatea teoretică a unei metode
t	-	timpul
t_l	-	timpul sau perioada de picurare pentru electrodul de mercur picurător
t_k	-	numărul de transport al ionului "k"
t_m	-	timpul de migrare
T	-	temperatura absolută
u	-	mobilitatea sau viteza de migrare absolută
U	-	tensiunea electrică
u_{EF}	-	mobilitatea electroforetică
u_{EO}	-	mobilitatea electroosmotică
v	-	viteza
v_a	-	viteza reacției anodice
v_c	-	viteza reacției catodice
v_{EF}	-	viteza de deplasare electroforetică
v_{EO}	-	viteza de curgere electroosmotică
V	-	volumul
\bar{x}	-	media aritmetică
z	-	sarcina unui ion
Z	-	impedanță
w	-	lărgimea la semi-înălțime a picului în puls-polarografia diferențială; lărgimea picului în electroforeza pe tub capilar
α	-	gradul de disociere a unui electrolit; coeficientul de transfer de sarcină pentru un proces catodic
β	-	coeficientul de transfer de sarcină pentru un proces anodic
β_{MX}	-	constanta de stabilitate a combinației MX
δ	-	grosimea stratului de difuziune
ε	-	potențialul de electrod
ε^o	-	potențialul redox standard al unei semicelule
ε^f	-	potențialul formal

ε_{AC}	-	potențialul alternativ de formă sinusoidală
ε_{as}	-	potențialul de asimetrie
ε_{cel}	-	tensiunea electromotoare a unei celule electrochimice
ε_{diel}	-	constanta dielectrică
ε_{eq}	-	potențialul de electrod în condiții de echilibru
ε_i	-	potențialul interfacial
ε_{ind}	-	potențialul electrodului indicator
ε_j	-	potențialul de joncțiune
ε_m	-	potențialul de membrană
ε_{ref}	-	potențialul electrodului de referință
$\varepsilon_{1/2}$	-	potențialul de semiundă
$(\varepsilon_{1/2})^\#$	-	potențialul de semiundă pentru un proces ireversibil
γ	-	sensibilitatea analitică; tensiunea superficială
η	-	vâscozitatea dinamică; supratensiunea
η_i	-	randamentul de curent
λ	-	conductivitatea
Λ	-	conductivitatea molară
Λ_i	-	conductivitatea ionică molară
$\Lambda_{N,i}$	-	conductivitatea ionică echivalentă
Λ_∞	-	conductivitatea molară la diluție infinită
θ	-	constanta celulei conductometrice
ρ	-	rezistivitatea electrică, densitatea
σ	-	dispersia
τ	-	interval de timp
ν	-	frecvența; vâscozitatea cinematică
ω	-	viteza unghiulară (în rad/s)
Ψ	-	potențialul la limita internă a stratului difuz
ζ	-	potențialul zeta
\aleph_O	-	constanta Ilkovič pentru specia O

ABREVIERI

AChE	-	acetilcolinesteraza
CEM	-	cromatografia electrocinetică micelară
DPP	-	puls-polarografia diferențială (în engleză, Differential Pulse-Polarography)
DMF	-	dimetilformamida
DMSO	-	dimetilsulfoxid
EC	-	electroforeza pe tub capilar; proces de electrod urmat de o reacție chimică cu formare de produși inactivi
EC'	-	proces de electrod urmat de o reacție chimică cu regenerarea reactantului
ECS	-	electrod de calomel saturat
EDTA	-	acidul etilendiaminotetraacetic
EIS	-	electrod ion-selectiv
EMP	-	electrod de mercur picurător
ESH	-	electrod-standard de hidrogen
GOD	-	glucozoxidaza
H ₂ Q	-	hidrochinonă
HMDE	-	electrod-picătură de mercur suspendată (în engleză, Hanging Mercury Drop Electrode)
IUPAC	-	Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată
LDC	-	limita determinărilor cantitative
LL	-	limita de liniaritate
MPR	-	6-mercaptopurina-9D-riboza
NIST	-	National Institute of Standards and Technology
NPP	-	puls-polarografia normală (în engleză, Normal Pulse-Polarography)
OAc ⁻	-	anionul acetat
Q	-	chinonă
RSD	-	abaterea standard relativă
SECM	-	microscopie electrochimică cu baleiaj (în engleză, Scanning Electrochemical Microscopy)
SDS	-	dodecil sulfat de sodiu
SMDE	-	electrod-picătură de mercur statică (în engleză, Static Mercury Drop Electrode)
SWV	-	voltametria cu undă rectangulară (în engleză, Square-Wave Voltammetry)
T.E.M.	-	tensiunea electromotoare
TFB	-	anionul tetrafenilborat
Y ⁴⁻	-	EDTA complet disociat

CAPITOLUL 1

INTRODUCERE ÎN CHIMIA ANALITICĂ

1.1. Definiția și obiectivele chimiei analitice

Chimia, ca disciplină științifică, are două obiective principale, anume sinteza chimică și analiza chimică.

Sinteza chimică, aplicată la scară industrială, produce bunuri necesare activității economice și vieții curente.

Analiza chimică reprezintă un ansamblu de operații chimice, fizice sau fizico-chimice, având ca scop determinarea compoziției chimice a substanței analizate (denumită probă). În urma analizei chimice rezultă informație referitoare la compoziția chimică, informația de acest fel fiind necesară pentru elaborarea de decizii în diverse domenii de activitate precum industria chimică, industria metalurgică, biotehnologie și producția de alimente, agricultură, controlul și protecția calității mediului, ocrotirea sănătății, etc. Ramura științelor fizico-chimice având ca obiective elaborarea de metode analitice și aplicarea acestora în activitatea practică poartă numele de chimie analitică.

În decursul evoluției sale, chimia analitică a căpătat un pronunțat caracter interdisciplinar, preluând numeroase elemente din fizică (metode și instrumente de măsură), matematică (metode de prelucrare statistică a datelor analitice), biochimie, biologie, electronică și automatică.

Proba reprezintă de obicei doar o mică parte (un eșantion) din materialul analizat. Având în vedere posibila neomogenitate a acestuia, este necesar ca proba să fie reprezentativă. Cu alte cuvinte, proba trebuie să fie prelevată astfel încât compoziția ei să reflecte compoziția materialului analizat. Dacă se pune problema determinării compoziției pentru o cantitate foarte mare de material, se recomandă recoltarea mai multor probe, din diverse puncte, urmând a se determina ulterior compoziția medie pe baza datelor obținute prin analiza probelor individuale. Termenul de analit se va utiliza în continuare pentru a desemna orice component al probei care urmează a fi determinat prin analiză chimică. Constituenții probei, care nu constituie obiectul analizei, formează matricea probei.

Analiza calitativă oferă informații asupra componentelor unei probe (atomi, ioni sau molecule) iar **analiza cantitativă** indică proporția relativă a componentelor dintr-o probă. De multe ori, analiza chimică se rezumă numai la determinări cantitative, de exemplu atunci când se analizează un produs industrial, ai cărui constituenți sunt cunoscuți. În acest caz, analiza cantitativă urmărește verificarea gradului de concordanță între compoziția produsului, stabilită prin standarde sau alte reglementări, și compoziția determinată prin analiza chimică de laborator. Rezultă de aici că analiza chimică are un rol deosebit de important în controlul calității produselor.

Controlul analitic al materiilor prime, efectuat pentru a stabili dacă acestea sunt compatibile cu caracteristicile utilajelor și aparatelor destinate prelucrării lor, este de asemenea deosebit de important. Totodată, prin controlul analitic al intermediarilor pe parcursul unui proces tehnologic, se obțin indicații asupra modului de funcționare a utilajelor, putându-se astfel evita accidentele sau obținerea unor produse de calitate necorespunzătoare.

Este evident că activitatea de control analitic reprezintă o componentă importantă a procesului de producție. De aceea, pe lângă unități sau secții de producție sunt organizate laboratoare adaptate nevoilor acestora. Controlul analitic presupune prelevarea (recoltarea) de probe, expedierea acestora către laborator, efectuarea analizei și consemnarea rezultatelor într-un document numit **buletin de analiză**. În multe cazuri, această procedură este prea lentă, motiv pentru care s-a recurs la **analiza automată**, realizată cu ajutorul unor instrumente specializate, instalate pe fluxul tehnologic. Aceste instrumente (**analizoare**) indică (sau înregistrează grafic), periodic (sau continuu), parametrii analitici importanți pentru desfășurarea procesului tehnologic. Împreună cu parametrii fizici (temperatură, presiune, debit, etc.), parametrii analitici permit controlul riguros al desfășurării procesului tehnologic.

Analiza automată în flux este mult mai rapidă decât analiza de laborator. În plus, analizoarele pot fi incluse în sisteme automate de reglare a parametrilor tehnologici. Totuși, analiza automată nu poate substitui în totalitate analiza de laborator, cele două procedee completându-se reciproc.

1.2. Definirea analizei instrumentale

Analiza chimică se bazează pe faptul că proprietățile fizice și chimice ale substanțelor sunt dependente de compoziția lor chimică. Prin urmare, este necesară definirea unei mărimi care se corelează univoc cu compoziția chimică a probei (sau cu concentrația analitului). Această mărime fizică va fi denumită **semnal analitic** (sau simplificat, semnal). Măsurarea semnalului este, de obicei, precedată de o serie de operații pregătitoare. Informația analitică rezultă din prelucrarea matematică a valorii semnalului analitic.

Analiza chimică cantitativă presupune selectarea metodei de analiză, obținerea probei reprezentative, prepararea probei de laborator, eliminarea interferențelor, măsurarea proprietății analitului (semnalul analitic), calculul rezultatului, estimarea corectitudinii rezultatelor.

Principiile expuse mai sus vor fi exemplificate în cazul determinării gravimetrice a fierului. Operațiile pregătitoare sunt: dizolvarea probei, oxidarea ionului Fe^{2+} la Fe^{3+} , precipitarea $\text{Fe}(\text{OH})_3$, filtrarea și spălarea precipitatului, uscarea și calcinarea acestuia, rezultând în final oxidul feric (Fe_2O_3), cu compoziție chimică bine definită. Masa acestuia se determină prin cântărire și valoarea rezultată (m , în grame) reprezintă semnalul analitic. Pentru a determina în final cantitatea de fier din probă se recurge exclusiv la **principiile stoechiometriei**.

În cazul volumetriei, semnalul analitic este reprezentat de cantitatea de reactiv de titrare necesară pentru transformarea analitului prin diverse reacții (neutralizare, oxido-reducere, complexare, precipitare). Rezultatul analizei se calculează recurând, de asemenea, la principiile stoechiometriei.

Gravimetria și volumetria sunt **metode chimice de analiză** deoarece recurg numai la principii de calcul specifice chimiei. Semnalul analitic este reprezentat de cantitatea de produs rezultat (în gravimetrie) sau de cantitatea de reactiv consumat (în volumetrie) într-o anumită etapă definitorie a analizei. Pentru separarea analitului de ceilalți constituenți ai probei, în analiza prin metode chimice se apelează la metode de separare precum extracția, distilarea, precipitarea, cristalizarea, sublimarea.

Metodele instrumentale de analiză au drept caracteristică esențială faptul că se bazează pe măsurarea unei proprietăți fizice a analitului, cum ar fi conductivitatea termică sau electrică, fluorescența, absorbția sau emisia de radiație, etc. Mărimile fizice măsurate reprezintă semnalul analitic și se corelează cu concentrația analitului printr-o relație matematică, care poartă numele de **funcție de etalonare**. Spre deosebire de metodele chimice, metodele instrumentale recurg la principii și metode ale fizicii și chimiei fizice în vederea fundamentării metodelor de măsură și stabilirii funcției de etalonare.

Cele mai importante metode instrumentale de analiză sunt metodele spectroscopice și metodele electroanalitice.

Metodele spectroscopice se bazează pe măsurarea unor proprietăți ale radiației electromagnetice emise, absorbite, împrăștiate sau refractate de către atomi sau fragmente de atomi din molecula analitului.

Metodele electroanalitice se bazează pe măsurarea unei proprietăți electrice a sistemului conținând analitul, cum ar fi potențialul sau curentul electric, cantitatea de electricitate sau rezistența electrică.

Alte metode de analiză includ măsurarea unor proprietăți precum raportul masă-sarcină electrică (spectrometria de masă), viteza de reacție (metode cinetice), proprietăți radioactive (metode radiochimice), proprietăți termice.

Trebuie subliniat faptul că metodele chimice și cele instrumentale nu se exclud reciproc, fiecare având un rol bine determinat.

1.3. Componentele de bază ale instrumentelor analitice

În cazul metodelor instrumentale de analiză, pentru a măsura o anumită proprietate fizică a sistemului studiat, este necesară utilizarea unui instrument analitic. Componentele de bază ale unui instrument analitic sunt generatorul de

semnal, sistemul de detecție, sistemul de prelucrare a semnalului și dispozitivul indicator.

Generatorul de semnal produce un semnal care reflectă natura și concentrația analitului în probă. În cel mai simplu caz, generatorul de semnal este un compus sau un ion generat de analit. De exemplu, în determinările de pH generatorul de semnal este proba însăși. Există însă și instrumente în care generatorul de semnal este mult mai elaborat, îndeosebi în determinările spectroscopice.

Sistemul de detecție (traductor) are rolul de a transforma semnalul generat de către analit într-un semnal măsurabil. În determinările potențimetrice de pH sistemul de detecție este reprezentat de electrodul indicator al ionului H^+ , cum ar fi electrodul de sticlă. În acest caz, semnalul rezultat este tensiunea electromotoare a celulei de măsurare.

Sistemul de prelucrare a semnalului are rolul de a modifica semnalul produs în sistemul de detecție într-o formă corespunzătoare pentru a deveni accesibil observării sale cu ajutorul unui dispozitiv indicator. Prelucrarea semnalului se poate face de exemplu prin amplificare, integrare, diferențiere, amortizare sau filtrare pentru îndepărtarea zgomotului de fond.

Semnalul analitic prelucrat este adus într-o formă accesibilă analistului cu ajutorul **dispozitivului indicator**. Acesta poate fi afișajul numeric al unui ecran, gradațiile unei scale, înregistrarea grafică pe hârtie înregistratoare. În cazul instrumentației de laborator asistate de computer dispozitivul indicator poate fi un computer.

1.4. Modalități de operare a instrumentelor computerizate

Măsurătorile analitice computerizate implică interacții diferite între utilizator și instrumentul analitic, în funcție de nivelul la care se realizează controlul computerizat al analizei: *off-line*, *on-line* sau *in-line*. În Fig. 1.1 se prezintă schematic interacția utilizatorului cu instrumentul analitic în cazul celor trei variante de operare.

Sistemul de lucru *off-line* presupune faptul că datele sunt colectate de către operator și ulterior transferate în computer pentru prelucrare.

Metoda de lucru *on-line* diferă de cea *off-line* prin faptul că în acest caz există o cale de comunicație directă între instrument și computer, comunicație facilitată de **interfața electronică**. Semnalul este preluat de interfață, prelucrat (prin netezire, digitalizare) și transferat în computer. Computerul colectează datele și pune la dispoziția analistului mijloacele de prelucrare a acestora.

Utilizarea computerului sau microprocesorului în sistem *in-line* elimină comunicația directă între operator și instrumentul de măsură, aceasta fiind mediată de către computer. Programarea computerului de regulă nu este realizată de către operatorul analist, a cărei activitate constă îndeosebi în selectarea opțiunilor de lucru adecvate.

Transferarea datelor colectate se face în timp real atunci când computerul operează *on-line* sau *in-line*. De obicei, viteza de colectare a datelor este mult mai mare decât viteza cu care sunt generate, drept pentru care prelucrarea datelor se poate face în intervalul de timp scurs între două achiziții de date.

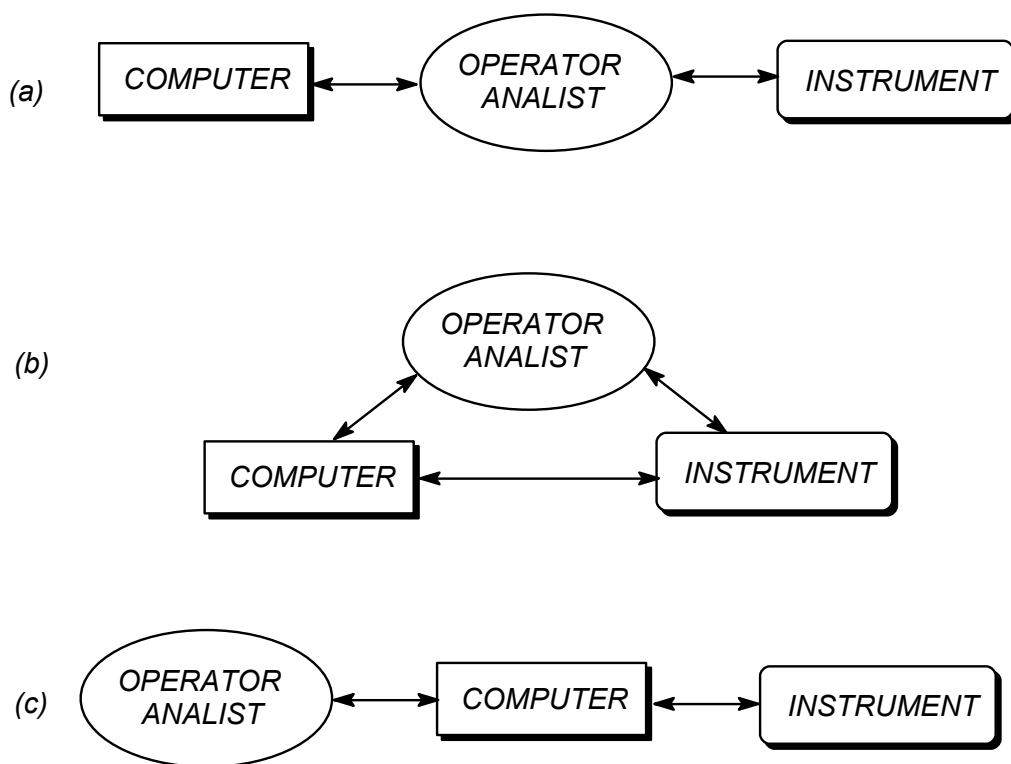


Fig. 1.1: Modalități de utilizare a computerului în măsurătorile analitice: (a) *off-line*; (b) *on-line*; (c) *in-line*

Prelucrarea datelor analitice presupune în general calcule de concentrație, netezirea curbei, combinarea datelor cu cele colectate anterior și stocate, reprezentarea grafică și afișarea rezultatului final. Prelucrarea în timp real se desfășoară simultan cu colectarea de date. Avantajul principal al acestui mod de operare este reducerea spațiului de memorie alocat stocării de date, existând astfel posibilitatea de a utiliza computere modeste din punct de vedere al performanțelor, dar al căror cost este mic. De asemenea, există posibilitatea de ajustare a parametrilor instrumentului în timpul colectării datelor, pentru îmbunătățirea calității semnalelor ce urmează a fi colectate.

Un exemplu de instrument controlat de microprocesor cu procesare în timp real este titratorul automat (prezentat în Capitolul 5). Acest instrument este conceput astfel încât să aibă capacitatea de a stoca în formă digitală curba de variație a potențialului de electrod funcție de volumul de titrant adăugat. Prin calculul în timp real al primei derivate a curbei potențial de electrod - volum de titrant adăugat, se poate anticipa punctul de echivalență și deci viteza de adăugare a titrantului în proba de analizat.

Interacțiunea computer - instrument analitic poate fi activă sau pasivă. În aplicațiile pasive, computerul nu participă la controlul experimentului, ci se

utilizează pentru colectarea, procesarea și stocarea de date sau în acțiuni de căutare și afișare. Activitatea de stocare și căutare a computerului este extrem de utilă și eficientă, de exemplu în analizele calitative prin metode spectrale, unde spectrul unei probe complexe trebuie comparat cu mii de spectre ale substanțelor pure. Computerul poate efectua această activitate în câteva secunde sau minute. În analizele electrochimice, computerul se poate utiliza în colectarea de date și în procesarea lor, dar și în controlul procesului analitic.

Interacțiunea activă a computerului cu instrumentul de măsură este posibilă atunci când computerul controlează succesiunea etapelor necesare pentru funcționarea instrumentului. De exemplu, în determinările spectroscopice, computerul poate alege sursa de radiație adecvată, comandă activarea sursei și ajustarea intensității radiației la un nivel corespunzător, determină trecerea fascicolului de radiație prin proba de analizat și prin proba martor, controlează monocromatorul pentru selectarea radiației de o anumită lungime de undă, ajustează răspunsul detectorului și înregistrează semnalul obținut. Programarea computerului se poate face și pentru a modifica parametrii de lucru ai instrumentului pe parcursul determinărilor, astfel încât să se îmbunătățească calitatea măsurărilor ulterioare. Instrumentele controlate de computer sunt denumite **instrumente automate**. Eficiența analizelor efectuate cu instrumente automatizate este mult superioară celor efectuate manual, îndeosebi în laboratoarele în care se efectuează analize de rutină.

În aplicațiile active, computerul controlează procesul analitic, colectează și prelucrează datele în timpul desfășurării experimentului. Instrumentele moderne de analiză includ unul sau mai multe microprocesoare care controlează funcțiile aparatului, ca de exemplu viteza de adăugare a reactivului, potențialul unui electrod, momentul în care începe integrarea unui semnal.

CAPITOLUL 2

CARACTERISTICI GENERALE ALE METODELOR DE ANALIZĂ CANTITATIVĂ

2.1. Funcția de etalonare în chimia analitică

Prelucrarea informației analitice rezultate în urma unei analize chimice presupune cunoașterea funcției de corelație a semnalului analitic cu concentrația analitului, corelație denumită **funcție de etalonare**. Cunoașterea acestei funcții permite calcularea cantității (concentrației) unei specii dintr-o probă necunoscută.

Cele mai simple expresii ale funcției de etalonare se întâlnesc în cazul metodelor chimice de analiză cantitativă, anume volumetria și gravimetria. În acest caz semnalul analitic este cantitatea de substanță consumată sau produsă în timpul transformărilor la care este supus analitul, cantitate exprimată în unități de volum (în analizele volumetrice) sau în unități de masă (în analizele gravimetrice).

În cazul metodelor instrumentale de analiză, semnalul analitic este o mărime fizică oarecare, dependentă de compoziția chimică a probei. Funcția de etalonare are în acest caz o expresie matematică complexă, care nu este întotdeauna complet definită. Într-o formă generală, această funcție se poate scrie în forma $y = f(c, a_1, a_2, \dots, a_N)$, în care y este semnalul analitic, c este concentrația analitului iar a_1, a_2, \dots, a_N sunt parametri cu valori constante, care depind de caracteristicile metodei și ale probei analizate. Reprezentarea grafică a funcției de etalonare se numește **grafic (curbă) de etalonare**.

În funcție de modul de utilizare a semnalului analitic în calculul rezultatului analizei, se disting **metode de analiză cantitativă directe** și **metode indirecte**.

2.1.1. Metode directe de analiză

În varianta directă, calculul concentrației analitului se face direct, pe baza funcției de etalonare, utilizând valoarea măsurată a semnalului analitic.

Aplicarea unei metode de analiză în determinările directe este condiționată de cunoașterea expresiei matematice a funcției de etalonare și a valorilor parametrilor a_1, a_2, \dots, a_N . Se numesc **metode directe absolute**, metodele pentru care, atât expresia funcției de etalonare, cât și valorile parametrilor a_1, a_2, \dots, a_N , sunt cunoscute cu exactitate. Metodele chimice de analiză cantitativă (gravimetria și volumetria) sunt metode directe absolute. Printre metodele instrumentale, metodele absolute reprezintă, de obicei, excepții, deoarece complexitatea fenomenelor face să apară unele incertitudini în privința funcției de etalonare.

Un exemplu de metodă directă absolută este reprezentat de metoda coulometrică. Metoda presupune electroliza soluției care conține analitul, semnalul fiind reprezentat de cantitatea de electricitate, Q (exprimată în coulombi), necesară pentru reducerea sau oxidarea cantitativă a analitului. Funcția de etalonare este reprezentată de expresia primei legi a electrolizei: $m = kQ$, unde m este cantitatea de analit, k este echivalentul electrochimic al analitului iar Q este cantitatea de electricitate definită mai sus. Funcția de etalonare conține un singur parametru, k , a cărui valoare se cunoaște cu precizie pentru orice substanță.

De cele mai multe ori există anumite incertitudini în privința funcției de etalonare. Astfel, chiar dacă se cunoaște expresia ei matematică, pot interveni parametri a căror valoare numerică nu se poate calcula pe baze teoretice. În astfel de situații se stabilește pe cale experimentală corelația dintre semnal și concentrația analitului, operația respectivă fiind denumită **etalonare** (sau **calibrare**). Această procedură este caracteristică pentru **metodele relative**.

Cea mai mare parte a metodelor instrumentale de analiză se pot aplica în determinări directe numai prin determinări relative față de probe etalon. **Probele etalon** sunt probe pentru care se cunoaște cu exactitate concentrația analitului. Se recomandă ca probele etalon să reproducă cât mai fidel compoziția matricei probei.

În continuare sunt prezentate câteva variante de aplicare a metodelor de analiză în determinări directe relative, anume (i) metoda comparației cu o probă etalon, (ii) metoda graficului sau a funcției de etalonare și (iii) metodele bazate pe variația controlată a concentrației analitului (metoda adaosului unic și metoda adaosurilor succesive).

(i) Metoda comparației cu o probă etalon

Această metodă se poate aplica pentru funcții de etalonare de tipul:

$$y = bc \quad (2.1)$$

pentru care panta, b , nu depinde de concentrația analitului.

Metoda constă în compararea semnalului analitic y_x , măsurat pentru proba necunoscută de concentrație c_x , cu cel înregistrat pentru o probă etalon (y_{et}), având concentrația c_{et} . Pe baza expresiei funcției de etalonare (2.1), calculul concentrației analitului se va face conform relației:

$$c_x = c(y/x)_{et} \quad (2.2)$$

Metoda permite determinarea relativ rapidă a concentrației analitului, însă este susceptibilă de erori datorită faptului că utilizează numai două perechi de valori experimentale. De aceea, pentru a îmbunătăți precizia determinărilor, se recomandă utilizarea metodelor care utilizează mai multe date experimentale (metoda graficului de etalonare sau metoda adaosurilor succesive).

(ii) Metoda graficului sau a funcției de etalonare

Curba de calibrare (etalonare) este reprezentarea grafică a corelației dintre mărimea fizică măsurabilă (variabila dependentă - y) și concentrația speciei de determinat sau o mărime derivată de la concentrație (variabila independentă - x). Forma cea mai convenabilă a curbei de etalonare este linia dreaptă care trece prin origine, reprezentată prin funcția $y = bx$, unde panta dreptei de etalonare, b , exprimă sensibilitatea metodei analitice.

Reprezentarea grafică a curbei de etalonare este metoda cea mai simplă și rapidă de exprimare a corelației dintre semnalul analitic și concentrație. Datele necesare pentru a trasa curba de etalonare se obțin cu ajutorul unui set de soluții etalon. Pentru a determina concentrația analitului într-o probă necunoscută se apelează la metoda interpolării grafice.

În funcție de tendința generală de evoluție a datelor experimentale și de forma curbei, se poate recurge și la metode numerice de corelare a datelor. Pe baza reprezentării grafice a datelor experimentale și în scopul prelucrării numerice a datelor, se recomandă eliminarea acelor puncte care se abat grosier de la tendința generală de evoluție a curbei empirice.

Metodele numerice permit îmbunătățirea remarcabilă a preciziei analizei. Cea mai utilizată metodă numerică pentru stabilirea corelației dintre variabile este **metoda celor mai mici pătrate**. Aplicarea acestei metode necesită alegerea unei funcții de corelare $y = c$, pe baza principiilor fizico-chimice ale metodei utilizate, sau pe baze pur empirice. Parametrii acesteia (a_1, a_2, \dots, a_N) se calculează astfel încât suma pătratelor abaterilor valorilor de semnal determinate experimental (y_i) de la valorile de semnal corespunzătoare funcției alese (y) să fie minimă:

$$\sum_{i=1}^N (y_i - y)^2 = \text{minim} \quad (2.3)$$

în care N este numărul perechilor de date experimentale de forma (x_i, y_i) obținute cu ajutorul soluțiilor etalon. Condiția exprimată de relația (2.3) permite determinarea parametrilor funcției de etalonare, punând condiția ca prima derivată a sumei în raport cu oricare dintre parametrii funcției de etalonare să fie nulă. Se obține astfel un sistem de ecuații liniare, soluțiile acestuia fiind parametrii funcției de etalonare.

De exemplu, dacă funcția de etalonare este de tip liniar:

$$y = a + bx \quad (2.4)$$

prin aplicarea condiției exprimate de relația (2.3) se obține un sistem de 2 ecuații, în care necunoscutele sunt parametrii a și b :

$$\begin{cases} Na + b \sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N y_i \\ a \sum_{i=1}^N x_i + b \sum_{i=1}^N x_i^2 = \sum_{i=1}^N (xy_i) \end{cases} \quad (2.5)$$

Dacă determinantul sistemului este diferit de zero, atunci soluțiile se calculează pe baza expresiilor:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N (xy_i)}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2} \quad (2.6a)$$

$$b = \frac{N \sum_{i=1}^N (xy_i) - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2} \quad (2.6b)$$

Pentru exemplificare, în Fig. 2.1 se prezintă o curbă de calibrare liniară și ecuația acesteia, calculată prin metoda celor mai mici pătrate.

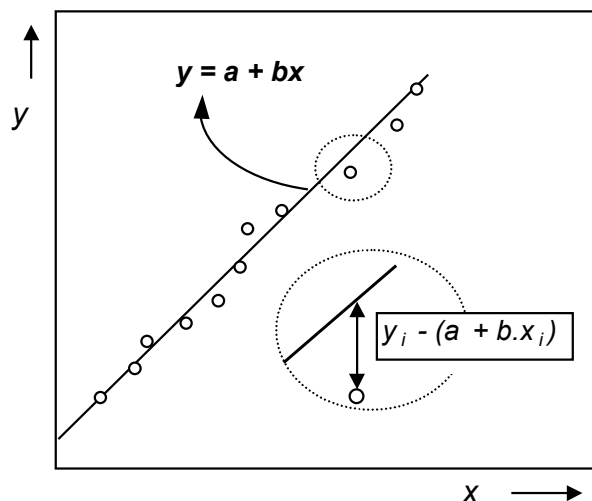


Fig. 2.1: Model de reprezentare grafică a datelor experimentale și a dreptei de calibrare calculate prin metoda celor mai mici pătrate.

(iii) Metode bazate pe variația controlată a concentrației analitului

Aceste metode se pot aplica pentru funcții de etalonare de tipul (2.1). Cazul cel mai simplu este reprezentat de metoda adaosului unic, prezentată la punctul (1). Această metodă este asemănătoare cu metoda comparației în ceea ce privește precizia, întrucât utilizează numai două seturi de date experimentale. Pentru determinări mai precise se recomandă metoda adaosurilor succesive cu aducere la volum constant, prezentată la punctul (2).

(1) Metoda adaosului unic

Se consideră proba necunoscută de concentrație c_x , din care se preia volumul V_o . Fie y_o semnalul analitic măsurat, caracteristic probei. Se adaugă în probă un volum V_{et} din soluția etalon cu concentrația c_{et} , astfel încât concentrația totală a analitului rezultată în urma adaosului să nu depășească $1,5c_x$. După omogenizarea soluției, se măsoară semnalul analitic y_l . Concentrația finală a analitului după adaos este:

$$c_l = \frac{c_x V_o + c_{et} V_{et}}{V_o + V_{et}} \quad (2.7)$$

Din expresiile funcțiilor de etalonare $y_o = bc_x$ și respectiv $y_l = bc_l$, se calculează concentrația necunoscută c_x :

$$c_x = \frac{c_{et} V_{et} y_o}{(V_o + V_{et}) y_l - V_o y_o} \quad (2.8)$$

Dacă adaosul de soluție etalon modifică semnificativ volumul probei, este necesar ca soluția etalon să reproducă matricea probei analizate. Atunci când există dificultăți legate de reproducerea matricei, se prepară o soluție etalon având concentrația de 20-50 de ori mai mare decât concentrația probabilă a probei, astfel încât, în urma adaosului de soluție etalon, să nu se modifice în mod apreciabil compoziția matricei. Dacă adaosul de soluție etalon nu modifică volumul inițial cu mai mult de 1%, relația de calcul se simplifică pe baza aproximației $V_o + V_{et} \approx V_o$ și capătă forma:

$$c_x = \frac{c_{et} V_{et} y_o}{V_o (y_l - y_o)} \quad (2.9)$$

Pentru a evita erorile datorate modificării volumului soluției în urma adaosului, metoda adaosului unic se poate aplica în forma **metodei adaosului cu aducere la volum constant**. Pentru aceasta se prepară două soluții, după cum urmează:

- *Soluția 1*: Proba, având volumul V_o , se introduce într-un balon cotat de capacitate V și se diluează până la cotă cu solvent.

- *Soluția 2:* într-un alt balon cotate, de aceeași capacitate cu cel utilizat la prepararea Soluției 1, se introduce volumul V_o de probă. Se adaugă volumul V_{et} de soluție etalon astfel încât concentrația rezultată să fie circa $1,5c_x$ și se completează până la semn cu același solvent.

După omogenizarea soluțiilor se măsoară semnalele analitice y_1 , respectiv y_2 . Concentrația probei se calculează astfel:

$$c_x = \frac{c_{et}V_{et}y_1}{V_o(y_2 - y_1)} \quad (2.10)$$

(2) Metoda adaosurilor succesive cu aducere la volum constant

Metoda anterioară se poate extinde prin realizarea mai multor adaosuri de soluție standard, cu scopul îmbunătățirii preciziei. În acest scop se utilizează un set de baloane cotate de aceeași capacitate (V), numerotate 0, 1, 2, ..., N. În fiecare balon cotate se introduce o cotă parte din probă, având volumul V_o și concentrația c_x , și volume diferite (V_i) din soluția etalon cu concentrația c_{et} . Excepție de la această procedură face balonul cotate marcat $i = 0$, în care nu se adaugă soluție etalon. Se completează până la semn cu solvent, se omogenizează, apoi se determină valoarea semnalului analitic pentru fiecare soluție. Se notează prin $y_0, y_1, y_2, \dots, y_N$ semnalele analitice corespunzătoare seriei de probe preparate conform procedurii de mai sus.

Se notează concentrația analitului în fiecare soluție prin c_0, c_1, \dots , respectiv c_N . Concentrația analitului în soluția marcată "i", c_i , este determinată de c_x , de volumul și concentrația soluției etalon și de volumul final, V , conform relației:

$$c_iV = c_xV_o + c_{et}V_i \quad (2.11)$$

de unde rezultă:

$$c_i = \frac{c_xV_o}{V} + \frac{c_{et}V_i}{V} \quad (2.12)$$

În cazul soluției marcate cu indicele "0" volumul adăugat este $V_o = 0$ iar concentrația corespunzătoare este:

$$c_0 = \frac{c_xV_o}{V} \quad (2.13)$$

Diferența de concentrație între o soluție oarecare și cea fără adaos este:

$$\Delta c_i = c_i - c_0 = \frac{c_{et}V_i}{V} \quad (2.14)$$

Dacă funcția de etalonare este de tipul $y = bc$, pentru proba marcată “i”, cu concentrația c_i , rezultă pe baza relației (2.14) următoarea expresie:

$$y_i = bc_0 + b\Delta c_i \quad (2.15)$$

Relația de mai sus este o funcție liniară de tipul $y = A + B\Delta c$, panta dreptei fiind $B = b$ iar ordonata la origine $A = bc_0$. Raportul dintre ordonata la origine și pantă este concentrația analitului în soluția marcată “0”, c_0 . Parametrii dreptei $y = f(\Delta c)$ se pot determina prin metoda grafică sau prin metode numerice (metoda celor mai mici pătrate). În final, pe baza relației (2.13), se calculează concentrația analitului în probă, astfel:

$$c_x = \frac{A}{B} \cdot \frac{V}{V_o} \quad (2.16)$$

Spre deosebire de metoda adaosului unic cu aducere la volum constant, această metodă are avantajul unei precizii superioare, deoarece rezultatul final depinde de mai multe măsurători, astfel că erorile se pot compensa reciproc.

Concentrația c_0 se poate determina și printr-un calcul grafic, așa cum se indică în Fig. 2.2. Dacă se reprezintă grafic semnalul analitic y în funcție de mărimea Δc , atunci rezultă o linie dreaptă. Intersecția acestei drepte cu axa absciselor indică valoarea concentrației necunoscute, c_0 .

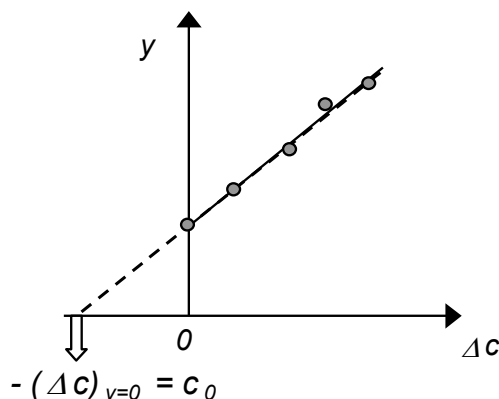


Fig. 2.2: Reprezentarea grafică a datelor experimentale obținute prin metoda adaosurilor.

2.1.2. Metode indirecte de analiză

Există situații în care aplicarea unei metode de analiză nu se poate face în varianta directă, de exemplu datorită imposibilității de a prepara soluții etalon sau a imposibilității de a defini un semnal corelat cu concentrația analitului. În astfel de cazuri se recurge la varianta indirectă, în care metoda instrumentală se utilizează pentru a urmări desfășurarea unei **reacții de titrare**.

Se consideră reacția de titrare în formă generalizată:



în care A este analitul, T este titrantul iar P sunt produșii de reacție.

Această reacție trebuie să se desfășoare rapid și complet, conform stoechiometriei așteptate și fără a fi însoțită de reacții secundare. Titrantul se adaugă în soluția analitului în incremente mici cu ajutorul biuretei. După fiecare adaos, soluția analitului se omogenizează prin agitare după care se măsoară o anumită proprietate (semnalul analitic, y) a analitului sau a altui participant la reacția de titrare (T, P). Setul de date obținute sub forma semnal analitic - volum de titrant adăugat se reprezintă grafic, rezultând **curba de titrare**.

Punctul de echivalență este acel moment în desfășurarea reacției de titrare când în probă s-a adăugat o cantitate de reactiv echivalentă cu cantitatea de analit din probă. În titrimetria clasică, observarea punctului de echivalență se face cu ajutorul unui indicator, care își modifică o proprietate fizică la punctul de echivalență. Modificarea proprietății fizice respective (culoare, fluorescență, turbiditate) se observă vizual.

În cazul metodelor instrumentale, condițiile de lucru se aleg astfel încât curba de titrare să prezinte un punct caracteristic, corespunzător punctului de echivalență și care va indica **volumul de echivalență**. **Calculul rezultatului** (cantitatea de analit din probă, m , în grame) se realizează cu ajutorul funcției de etalonare cunoscute din volumetria clasică:

$$m = c_T V_e \frac{a}{t} M_A \quad (2.18)$$

în care c_T este concentrația reactivului de titrare (în mol/l), M_A este masa molară a analitului, V_e este volumul de echivalență (în l) iar a și t sunt coeficienții stoechiometrici în reacția de titrare (2.17).

Se remarcă faptul că valorile semnalului analitic (y) nu intervin în calculul cantității de substanță, m , ceea ce justifică atributul “indirect” conferit acestor procedee.

Semnalul analitic poate fi selectat astfel încât să depindă de concentrația uneia sau a mai multor specii implicate în reacția de titrare (analit, titrant sau produși de reacție).

Pentru a defini cât mai corect punctul de echivalență este necesar să se înregistreze un număr cât mai mare de puncte experimentale, ceea ce face ca metoda să fie destul de laborioasă. Durata analizei se reduce considerabil atunci când se utilizează instrumente automate, numite titratoare automate.

Curbele de titrare înregistrate prin metode instrumentale pot fi liniare sau neliniare. **Curbele de titrare neliniare** sunt caracteristice metodelor în care semnalul este o funcție neliniară de concentrație. Un exemplu în acest sens îl

constituie titrarea potențimetrică, în care corelația semnalului analitic (potențialul de electrod) cu concentrația analitului este exprimată printr-o funcție neliniară, anume ecuația lui Nernst. Curba de titrare este de tip sigmoidal iar determinarea volumului de echivalență se face cu relativă dificultate.

Uneori, pentru a mări exactitatea determinărilor, se efectuează prelucrarea suplimentară a datelor. Un exemplu de prelucrare a curbei de titrare este calculul și reprezentarea grafică a funcțiilor derivate. În Fig. 2.3 se prezintă un set de date înregistrate la titrarea potențimetrică de neutralizare a unui acid slab (6-mercaptopurina-9D-riboza) cu o bază tare¹. Reprezentarea curbei sub forma primei derivate ($\Delta pH/\Delta V - V$) sau a derivatei secunde ($\Delta^2 pH/\Delta V^2 - V$) (Fig. 2.3) facilitează determinarea volumului de echivalență.

Curbele de titrare liniare se obțin atunci când semnalul analitic este o funcție liniară de concentrația uneia sau mai multor specii participante la reacția de titrare.

Considerând reacția de titrare (2.17), se presupune că semnalul analitic conține două componente: o componentă variabilă, care este funcție liniară de concentrațiile speciilor A, T și P și o componentă constantă, numită **semnal de fond** (y_f). Semnalul analitic se exprimă astfel:

$$y = k_A c_A + k_T c_T + k_P c_P + y_f \quad (2.19)$$

în care k_A , k_T , k_P sunt constante caracteristice fiecărui component iar c_A , c_T , c_P sunt concentrațiile speciilor A, T și P. Pentru simplificarea calculului se va considera că stoechiometria reacției (2.17) este $a : t : p = 1 : 1 : 1$. Se adoptă următoarele notații: c , concentrația inițială a analitului (în mol/l); n , concentrația titrantului (în mol/l); V_a , volumul de titrant adăugat într-un anumit moment al titrării (în ml); V_t , volumul total al probei, considerat constant pe parcursul titrării (în ml).

Forma curbei de titrare $y - V_a$ se poate deduce luând în considerare modul în care variază concentrațiile speciilor A, T și P pe parcursul titrării. În Tabelul 2.1 sunt prezentate ecuațiile care exprimă concentrațiile speciilor A, T și P, precum și expresiile corespunzătoare funcțiilor $y - V_a$ în diverse momente ale titrării.

Adoptând anumite valori particulare ale parametrilor k_A , k_T , k_P , rezultă curbele de titrare liniare din Fig. 2.4. Punctul de echivalență se obține la intersecția celor două ramuri liniare ale curbei de titrare, înregistrate înainte și, respectiv, după punctul de echivalență.

¹ Ana Ion, *Teză de doctorat*, Universitatea Politehnica din București, 1997.

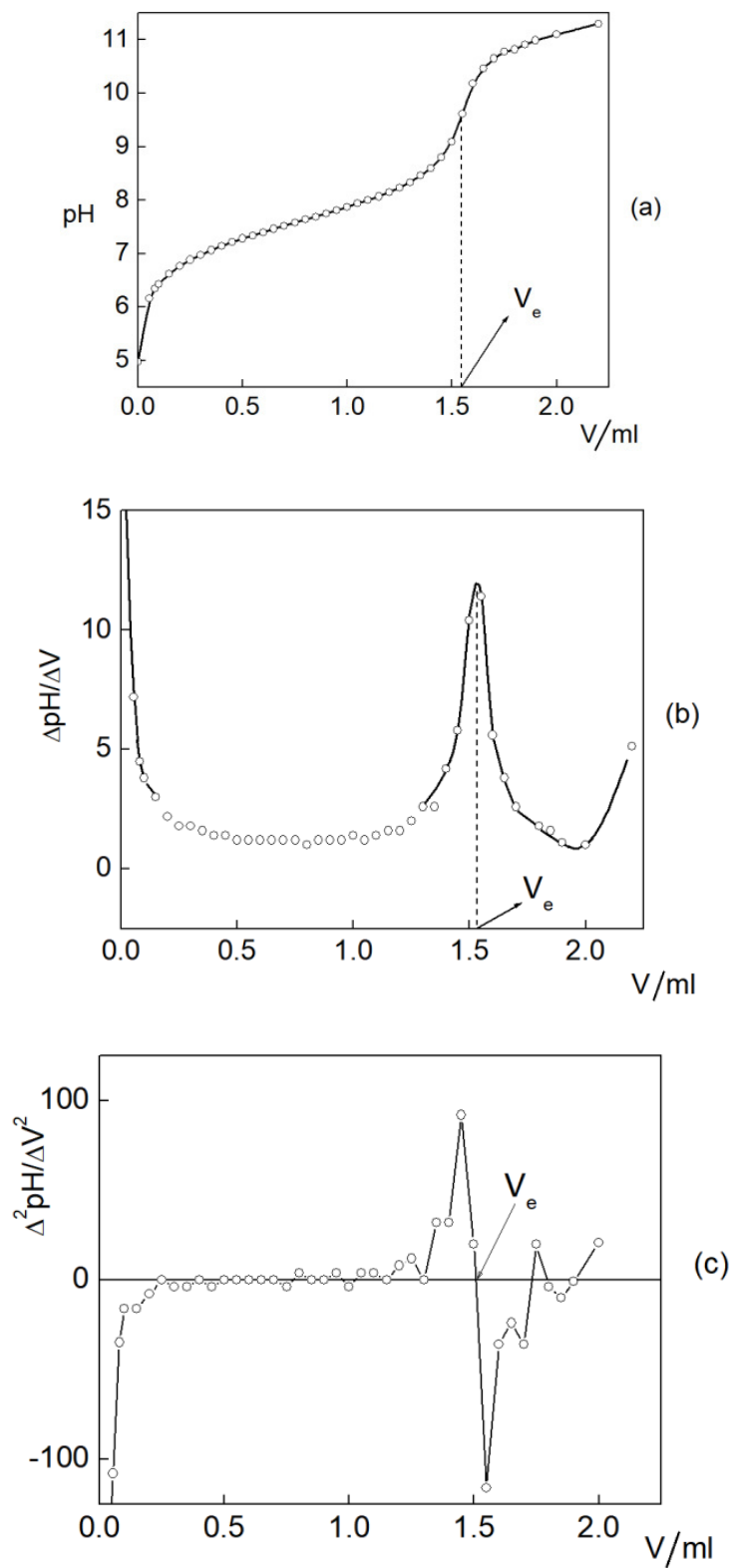


Fig. 2.3: Reprezentarea unei curbe de titrare neliniare (a) și a formelor prelucrate ale acesteia prin derivare: (b) derivata de ordinul 1; (c) derivata de ordinul al 2-lea.

Tabelul 2.1: Descrierea matematică a curbei de titrare liniară.

Etapa de titrare	c_A	c_T	c_P	Ecuția curbei de titrare
Până la echivalență ($V_a < V_e$)	$c - \frac{nV_a}{V_t}$	0	$\frac{nV_a}{V_t}$	$k_A c + \frac{nV_a}{V_t}(k_P - k_A) + y_f$
La echivalență ($V_a = V_e$)	0	0	$\frac{nV_e}{V_t}$	$k_P \frac{nV_e}{V_t} + y_f$
În exces de reactiv de titrare ($V_a > V_e$)	0	$\frac{n(V_a - V_e)}{V_t}$	$\frac{nV_e}{V_t}$	$k_T \frac{nV_a}{V_t} + \frac{nV_e}{V_t}(k_P - k_T) + y_f$

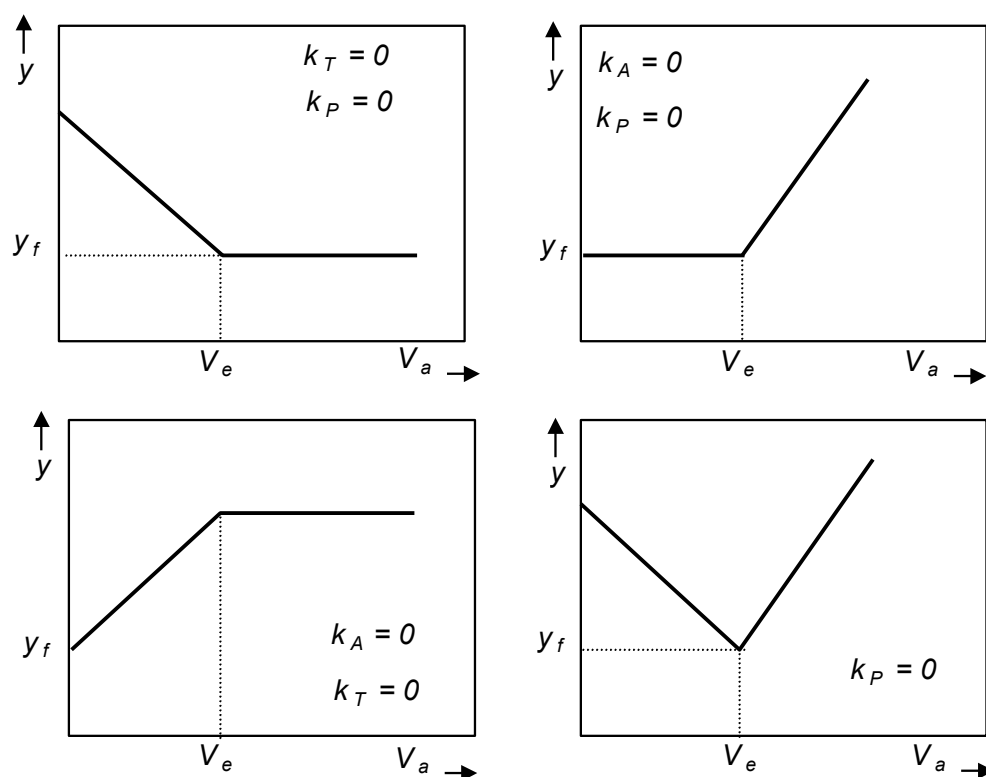


Fig. 2.4: Curbe de titrare liniare în diverse variante.

În calculul efectuat mai sus s-a presupus că volumul total al probei nu se modifică pe parcursul titrării. În realitate însă, prin adăos de reactiv de titrare, volumul probei crește în mod semnificativ iar efectul acestei creșteri de volum este micșorarea concentrațiilor tuturor speciilor prezente în soluție. Rezultă că semnalul analitic înregistrat variază nu numai ca urmare a desfășurării reacției de

titrare ci și datorită diluării soluției. Efectul diluării soluției asupra semnalului analitic se poate înlătura prin efectuarea **corecției de volum**.

Pentru a ilustra acest tip de corecție, se va considera cazul simplificat în care semnalul analitic depinde de concentrația unei singure specii din soluție (de exemplu specia A) iar semnalul de fond este nul.

Fie y semnalul analitic înregistrat atunci când în probă s-a adăugat volumul V_a de titrant ($V_a < V_e$) și fie V_o volumul inițial al probei. Dacă c_A este concentrația curentă a analitului, atunci semnalul analitic măsurat este definit prin funcția:

$$y = k_A c_A$$

În cazul în care adaosul de reactiv de titrare nu ar produce diluarea soluției, concentrația speciei A ar fi:

$$c'_A = c_A \frac{V_o + V_a}{V_o} \quad (2.20)$$

Ca urmare, în absența diluției s-ar fi înregistrat semnalul analitic cu mărimea:

$$y_c = y \frac{V_o + V_a}{V_o} \quad (2.21)$$

Relația (2.21) se poate aplica pentru corectarea semnalului afectat de diluarea probei. Dacă $V_a \ll V_o$ corecția nu mai este necesară.

2.2. Performanțele metodelor analitice

Chimia analitică pune la dispoziție o largă varietate de metode de analiză, ceea ce oferă posibilitatea de a selecta metoda cea mai potrivită scopului propus. Selectarea metodei optime de analiză se face după definirea atentă a problemei analitice pe baza criteriilor următoare: exactitatea și precizia analizei, cantitatea de probă disponibilă, domeniul de concentrație în care se încadrează proba, posibile interferențe, proprietățile fizice și chimice ale matricei și numărul de probe care trebuie analizate.

Performanțele metodelor de analiză se exprimă cu ajutorul mărimilor numerice care exprimă precizia, exactitatea, sensibilitatea, limita de detecție, domeniul de liniaritate al funcției de etalonare și selectivitatea. Cunoașterea acestor mărimi este utilă pentru a decide dacă o metodă analitică este sau nu adecvată pentru rezolvarea unei probleme analitice. Decizia finală în alegerea unei metode de analiză se ia după ce se consideră și alte caracteristici ale metodei, cum ar fi durata analizei, ușurința în execuție, gradul de calificare solicitat personalului, costul echipamentului și costul per analiză.

2.2.1. Precizia și exactitatea determinărilor analitice

Orice metodă de analiză cantitativă presupune o serie de operații fizice sau chimice, care preced operația de măsurare a semnalului analitic. Fiecare etapă în analiza chimică poate fi însă însoțită de erori, a căror natură trebuie cunoscută pentru a fi posibilă evaluarea efectului lor asupra rezultatului.

Erorile se exprimă prin diferența dintre valoarea reală (μ) și valoarea măsurată (m). Compararea rezultatului experimental cu valoarea reală se face prin intermediul **erorii absolute** (E_a) sau a **erorii relative** (E_r), definite astfel:

$$E_a = m - \mu \quad (2.22)$$

$$E_r(\%) = \frac{m - \mu}{\mu} 100 \quad (2.23)$$

Erorile pot fi pozitive sau negative. În funcție de natura surselor de erori, aceste erori pot fi sistematice sau întâmplătoare.

Exactitatea (acuratețea) unei metode de analiză exprimă gradul de concordanță dintre valoarea reală și valoarea măsurată.

Precizia unei metode de analiză exprimă gradul de reproductibilitate a datelor experimentale.

Erorile sistematice sunt acele erori care se produc întotdeauna într-un singur sens și care, odată identificate, pot fi eliminate (de exemplu o defecțiune a instrumentului de măsură, utilizarea unor soluții incorect etalonate, utilizarea reactivilor de puritate necorespunzătoare, citiri eronate ale indicației instrumentului, aplicarea unei metode de analiză necorespunzătoare). Erorile sistematice afectează **exactitatea** determinărilor.

Depistarea și corectarea erorilor datorate instrumentului se face prin calibrarea periodică a aparaturii. Pentru a evidenția erorile datorate metodei de analiză se recurge la analiza unor **probe de referință standard** (probe în care concentrația analitului este exact cunoscută). Corectitudinea unei metode de analiză se poate verifica prin utilizarea unei alte metode, care trebuie să fie cât mai diferită de cea inițială. Prezența unor impurități perturbatoare provenite din reactivi sau solvenți, se evidențiază prin analiza unei **probe martor** (probă care nu conține analitul, dar care are aceeași matrice ca și probele propriu-zise).

Eroarea absolută și eroarea relativă reflectă exactitatea determinării. Automatizarea sistemelor de lucru, achiziția computerizată a datelor și controlul computerizat al instrumentelor determină reducerea sau eliminarea unor erori sistematice în analiză.

Erorile întâmplătoare (aleatoare) se produc în ambele sensuri și se pot pune în evidență prin efectuarea unui set de înregistrări pe probe identice și în condiții de lucru identice. Acest tip de eroare se reflectă în **precizia** metodei, deci în gradul de reproductibilitate a datelor experimentale. Calculul erorilor întâmplătoare se poate efectua prin tratarea statistică a datelor.

Fig. 2.5 prezintă schematic diferențele conceptuale dintre noțiunea de exactitate și cea de precizie a unei metode de analiză.

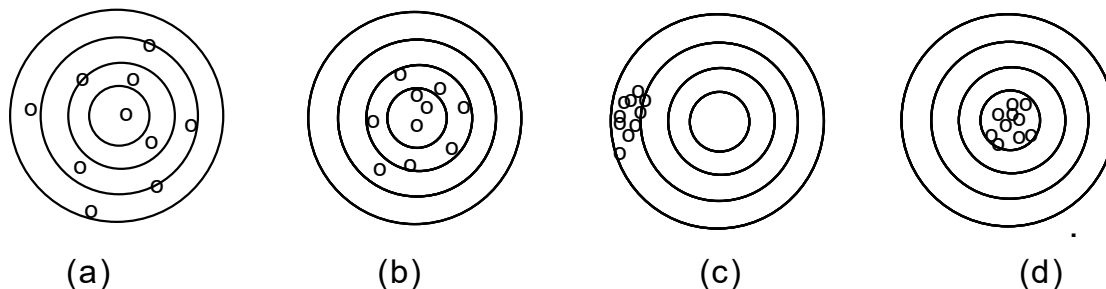


Fig. 2.5: Reprezentarea schematică a noțiunilor de exactitate și precizie. Determinările sunt: (a) neexacte și neprecise; (b) exacte, neprecise; (c) neexacte, precise; (d) exacte, precise. Punctele reprezintă valori experimentale individuale.

Problema erorilor aleatoare se va trata considerând un experiment în care s-a efectuat analiza a N probe identice (replici) în condiții experimentale identice, obținându-se N rezultate. Pentru o probă oarecare “ i ” a rezultat mărimea x_i ($1 \leq i \leq N$), care reflectă rezultatul analizei (de exemplu concentrația). În absența oricăror erori, ar trebui ca cele N rezultate obținute să fie identice și egale cu valoarea reală a mărimii respective. În realitate, valorile vor fi diferite între ele deoarece sunt afectate în mod aleator de erori. În statistica matematică se demonstrează că cea mai bună estimare a valorii măsurate este reprezentată de media aritmetică a rezultatelor individuale:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (2.24)$$

În general, distribuția rezultatelor unei serii de măsurători pe probe identice, obținută prin reprezentarea frecvenței, f , de înregistrare a unei valori a mărimii x , în funcție de x , este de tip gaussian (distribuție normală) (Fig. 2.6).

Distribuția de tipul Gauss prezintă următoarele caracteristici:

- Valoarea mediei aritmetice (\bar{x}) a unui set de date înregistrate în condiții identice este valoarea înregistrată cu frecvență maximă.
- Rezultatele sunt distribuite simetric în jurul valorii medii.
- Valorile apropiate de valoarea medie sunt mult mai frecvente decât celelalte.

În absența erorilor sistematice, valoarea medie a unui set de date se apropie foarte mult de valoarea reală (μ) cu condiția ca numărul de replici să fie suficient de mare (20 - 30). În aceste condiții se poate scrie:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (2.25)$$

în care N este numărul probelor identice analizate. În acest caz eroarea accidentală înregistrată pentru un număr mic de măsurători, a căror medie aritmetică este \bar{x} , va fi:

$$E_a = \mu - \bar{x} \quad (2.26)$$

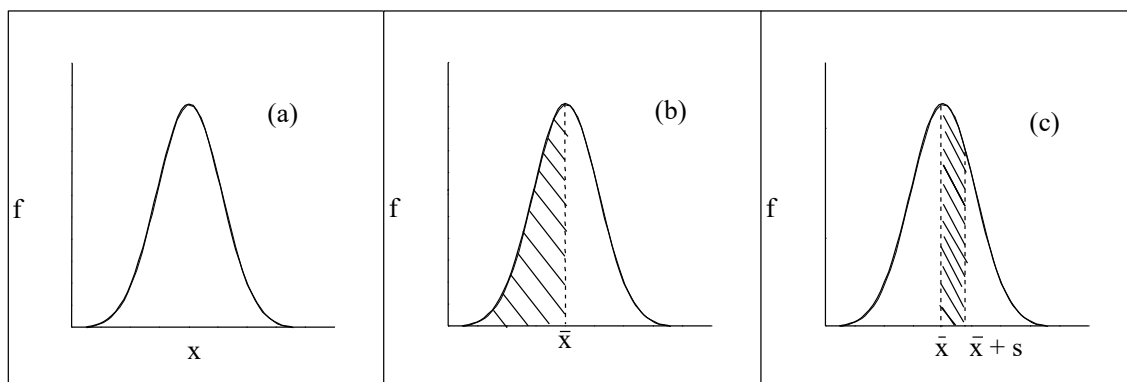


Fig. 2.6: (a) Curba de distribuție normală a unui set de rezultate experimentale. (b) Curbă de distribuție normală. Raportul dintre aria suprafeței hașurate și aria totală a suprafeței închise de curba Gauss exprimă probabilitatea (P) ca o valoare înregistrată să fie mai mică sau egală cu \bar{x} . (c) Curbă de distribuție normală. Raportul dintre aria suprafeței hașurate și aria totală a suprafeței închise de curba Gauss exprimă probabilitatea (P) ca o valoare înregistrată să fie cuprinsă între \bar{x} și $\bar{x} \pm s$.

Precizia unei metode de analiză se exprimă prin următoarele mărimi: abaterea standard absolută sau abaterea standard relativă, deviația standard a mediei, varianța și coeficientul de varianță.

Abaterea standard absolută exprimă dispersia valorilor individuale în jurul valorii medii. Diferența dintre o valoare individuală (x_i) și media aritmetică (\bar{x}) poartă numele de **abatere (deviație) de la medie**. Abaterea standard absolută se calculează cu ajutorul expresiei:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (2.27)$$

unde N reprezintă numărul de valori ale seriei.

Abaterea standard relativă (RSD) se definește astfel:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2.28)$$

Deviația standard a mediei se calculează pe baza expresiei:

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}} \quad (2.29)$$

Coeficientul de varianță este deviația standard relativă în formă procentuală (*RSD%*).

Varianța se definește ca pătratul deviației standard.

Reprezentările grafice din Fig. 2.6 (b) și (c) sugerează faptul că probabilitatea (*P*) de a înregistra valori experimentale cuprinse între limitele bine definite ale unui interval este dată de raportul dintre aria delimitată de curba Gauss până la limitele intervalului (suprafața hașurată) și aria suprafeței totale, închise de curba Gauss. Dacă *s* este abaterea standard absolută, se calculează că probabilitatea de a înregistra o valoare în intervalul $\bar{x} \pm s$ este 0,683 (68,3%). În intervalul $\bar{x} \pm 2s$ se situează 95,5% din valori (*P* = 0,955) iar în intervalul $\bar{x} \pm 3s$ se situează 99,7% din valori (*P* = 0,997).

Intervalul de încredere este intervalul în care se situează cu o anumită probabilitate, *P*, valorile obținute. Limitele intervalului de încredere pentru o măsurătoare unică sunt $x \pm zs$, iar pentru o anumită valoare medie sunt $\bar{x} \pm zs / \sqrt{N}$. Valorile coeficientului *z* sunt tabelate pentru diverse valori ale lui *P* (Tabelul 2.2).

Tabelul 2.2: Valoarea probabilității *P*(%) pentru diferite valori ale coeficientului *z*.

<i>z</i>	0,67	1,00	1,29	1,64	1,96	2,00	2,58	3,00	3,29
<i>P</i> (%)	50	68	80	90	95	96	99	99,7	99,9

Pentru a se obține un rezultat corect, metoda de analiză trebuie să fie atât precisă cât și exactă. Dacă precizia este redusă, efectul erorilor se poate atenua prin calculul mediei valorilor rezultate dintr-un număr mare de măsurători repetate.

Abaterea standard permite aprecierea numărului de cifre semnificative ale rezultatului măsurărilor. Astfel, se admite că ultima cifră semnificativă trebuie să aibă același ordin de mărime ca abaterea standard.

2.2.2. Sensibilitatea metodei analitice

Sensibilitatea (*S*) unui instrument sau a unei metode de analiză este dată de variația de semnal analitic înregistrată atunci când concentrația analitului (sau o mărime derivată de la aceasta) variază cu o unitate. Sensibilitatea se definește prin relația:

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (2.30)$$

în care Δy este variația de semnal analitic înregistrată atunci când variabila independentă, x , se modifică cu Δx unități. Dacă funcția de etalonare este de tip liniar (ecuația (2.4)), sensibilitatea este o constantă, anume panta drepte de etalonare:

$$S = b \quad (2.31)$$

Sensibilitatea depinde și de precizia măsurărilor, motiv pentru care s-a propus o altă formă de exprimare a sensibilității, numită **sensibilitatea analitică**:

$$\gamma = \frac{I}{s} \cdot \frac{\Delta y}{\Delta c} \quad (2.32)$$

unde s este abaterea standard absolută. Sensibilitatea analitică poate depinde indirect de concentrație atunci când s este dependent de concentrația analitului.

2.2.3. Limita de detecție

Limita de detecție se definește în termeni calitativi ca fiind concentrația sau cantitatea minimă de analit care poate fi determinată printr-o anumită metodă.

Semnalul înregistrat de instrument pentru o probă care nu conține analitul, dar are matricea identică cu cea a probei de analizat poartă numele de **zgomot de fond** sau **semnal de fond**. Dacă y_f este semnalul de fond mediu, obținut ca media aritmetică a unui număr mare de înregistrări (20 - 30), limita de detecție reprezintă valoarea minimă a concentrației analitului pentru care semnalul analitic corespunzător (y_m) este mai mare decât y_f . Pentru calculul mărimii y_m se utilizează formula:

$$y_m = y_f + ks_f \quad (2.33)$$

unde s_f este abaterea standard a semnalului de fond iar k este un coeficient de multiplicare.

2.2.4. Selectivitatea metodei analitice

Selectivitatea reprezintă capacitatea unei metode sau a unui instrument de a genera un semnal analitic dependent numai de concentrația analitului și independent de concentrațiile celorlalți constituenți ai probei. Constituenții din probă care influențează determinarea analitului poartă numele de **interferenți**.

Coeficientul de selectivitate al unei metode de determinare a speciei A în prezența interferentului B se exprimă astfel:

$$k_{B,A} = b_B / b_A \quad (2.34)$$

în care b_B și b_A sunt pantele dreptelor de calibrare înregistrate independent pentru componentul B, respectiv A. Coeficientul de selectivitate astfel definit exprimă gradul de interferență a compusului B în determinarea compusului A.

Cunoașterea coeficientului de selectivitate poate fi utilă pentru corectarea semnalului înregistrat, prin eliminarea componentei semnalului datorate interferențului. Îmbunătățirea selectivității unei metode analitice se poate realiza prin optimizarea parametrilor operaționali care controlează procesul analitic, prin îndepărtarea interferențelor din probă sau prin prelucrarea matematică a semnalului înregistrat (procedee de deconvoluție).

2.2.5. Domeniul de liniaritate al unei metode analitice

Corelația semnal analitic - concentrație, stabilită pe baza rezultatelor experimentale, are deseori forma grafică prezentată în Fig. 2.7. Domeniul de liniaritate al unei metode analitice este cuprins între concentrația minimă a analitului pentru care se mai poate efectua determinarea sa cantitativă (**limita determinării cantitative** - LDC) și concentrația maximă până la care graficul de etalonare are formă liniară (**limita de liniaritate** - LL). Limita determinării cantitative se definește ca fiind valoarea concentrației analitului pentru care semnalul analitic este de 10 ori mai mare decât abaterea standard a semnalului de fond (s_f). Este util ca metodele analitice să aibă un domeniu de aplicabilitate care acoperă cel puțin două ordine de mărime a concentrației.

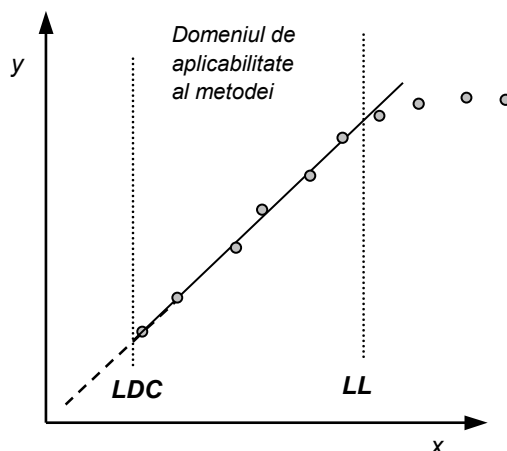


Fig. 2.7: Definirea domeniului de concentrație util pentru determinări analitice. LDC este limita determinărilor cantitative iar LL este limita de liniaritate.

CAPITOLUL 3

NOȚIUNI GENERALE DE ELECTROCHIMIE ANALITICĂ

Electrochimia este ramura chimiei care studiază efectele curentului electric asupra soluțiilor de electroliți. Principalele procese care se desfășoară în aceste condiții sunt deplasarea ionilor sub influența câmpului electric și transferul de electroni între electrozi și molecule sau ioni din soluție. Procesele din a doua categorie sunt reacții de oxidare sau reducere și au drept consecință modificarea stării de oxidare a reactanților.

Procesele electrochimice depind în mare măsură de natura și concentrația speciilor ionice sau moleculare din soluție. De aceea, valorile unor parametri electrici corelați cu procesele electrochimice pot servi pentru scopuri analitice.

Principalele mărimi electrice asociate proceselor electrochimice sunt: rezistența electrică a soluției, cantitatea de electricitate produsă sau consumată, intensitatea curentului electrolitic, tensiunea electromotoare a celulei electrochimice și potențialul de electrod.

3.1. Reacții de oxido - reducere

În această secțiune se va face o scurtă prezentare a reacțiilor de oxido-reducere, utilă pentru a înțelege natura și modul de desfășurare a proceselor electrochimice.

Reacția de oxido-reducere este o reacție chimică constând în transferul de electroni între reactanți. Ca urmare, starea de oxidare a substanțelor participante se modifică. Substanțele cu afinitate pentru electroni poartă numele de agenți oxidanți sau **oxidanți**. Substanțele care cedează cu ușurință electroni unei alte specii poartă numele de agenți reducători sau **reducători**. De exemplu, reacția de mai jos:



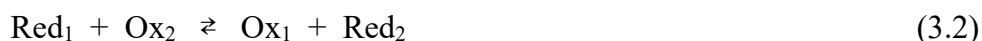
este o reacție de oxido-reducere (**reacție redox**), în care Fe^{2+} este reducătorul iar Ce^{4+} este oxidantul.

Pentru a evidenția transferul electronilor între reducător și oxidant, o reacție redox poate fi privită, în mod formal, ca suma a două semireacții: o semireacție de oxidare și o semireacție de reducere. Pentru reacția de mai sus, aceste semireacții sunt:

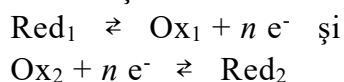


Cuplul de substanțe participante la o semireacție de oxido-reducere formează un **cuplu redox**. În exemplele de mai sus se pot distinge cuplurile $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ și $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

În concluzie, o reacție de oxido-reducere se desfășoară cu participarea a două cupluri redox, Ox_1/Red_1 și Ox_2/Red_2 , și poate fi formulată, în general, în felul următor:



Această reacție reprezintă, în mod formal, rezultatul însumării efectelor a două semireacții:



3.2. Celule electrochimice

a) Structura celulei electrochimice

Așa cum s-a arătat mai sus, reacțiile redox se desfășoară prin schimb direct de electroni între molecule sau ioni prezenți în soluție, fără a se putea separa în mod efectiv semireacțiile corespunzătoare.

Dimpotrivă, **reacțiile electrochimice** sunt, de fapt, semireacții care implică participarea electronilor liberi. Donorul (sau acceptorul) de electroni este în acest caz un conductor metalic aflat în contact cu soluția și denumit **electrod**. Ansamblul electrod-soluție formează o **semicelulă**. O semicelulă nu poate funcționa în mod independent ci numai în cadrul unui ansamblu format din două semicelule, care constituie o **celulă electrochimică**.

Funcționarea celulei presupune transferul de electroni de la o semicelulă către cealaltă, proces care se realizează prin intermediul unui conductor metalic. Pe de altă parte, circulația curentului electric în interiorul soluției se realizează prin deplasarea ionilor sub influența câmpului electric. Semireacțiile (denumite și **reacții de electrod**) asigură tranziția de la conducția electronică (în conductorii metalici) la conducția de tip ionic (în soluția electrolitică). Reacția de oxidare se numește, în acest context, **reacție anodică**, pe când reacția de reducere poartă numele de **reacție catodică**. Semicelulele respective sunt denumite cu aceiași termeni.

Reacția rezultată prin însumarea celor două reacții de electrod reprezintă **reacția celulei electrochimice**. Forma acesteia este identică cu cea a unei reacții redox de tipul reacției (3.2), dar se deosebește de aceasta prin faptul că transferul

de electroni între reactanți se realizează indirect, prin intermediul unui conductor metalic.

Dacă reacția celulei se produce spontan, fără aport de energie electrică din circuitul exterior, celula respectivă se numește **celulă galvanică** (sau voltaică). O astfel de celulă cuprinde cei doi electrozi imersați în soluțiile proprii de electrolit, puntea electrolitică și un conductor metalic extern care conectează electrozii. Pentru a măsura tensiunea produsă, în circuitul exterior se introduce un instrument de măsură (milivoltmetru). Celula galvanică constituie o sursă de energie electrică și cel mai cunoscut exemplu de acest fel este reprezentat de sursele electrochimice de energie (denumite uzual baterii electrice), utilizate pentru alimentarea aparaturii electronice portabile.

b) Tipuri de celule electrochimice

Un exemplu clasic de **celulă galvanică** este celula Daniell, una dintre primele celule galvanice realizată practic. Funcționarea celulei Daniell este descrisă prin reacția electrochimică de mai jos:



Celula Daniell este prezentată în Fig. 3.1. Se observă distinct cele două semicelule componente și semireacțiile corespunzătoare. Contactul electric între semicelule se realizează prin intermediul unei **punți electrolitice**. Aceasta poate fi formată, de exemplu, dintr-o soluție de clorură de potasiu plasată într-un tub de sticlă închis la capete cu un material poros pentru a se împiedica scurgerea soluției din interiorul tubului, permițându-se totuși contactul cu soluțiile din compartimentul fiecărei semicelule.

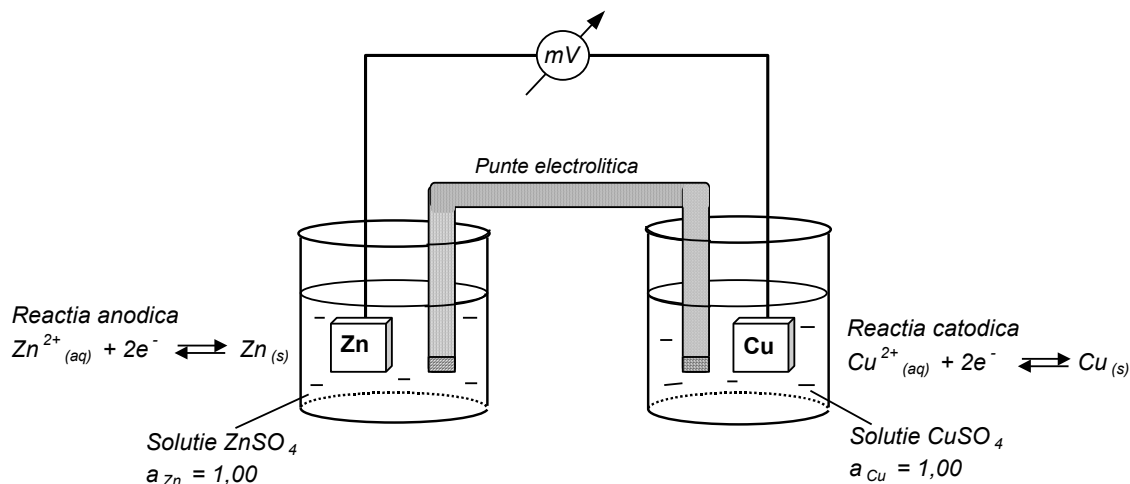
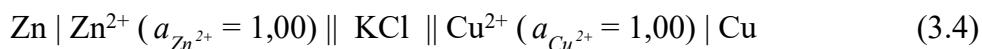


Fig. 3.1: Principiul constructiv al unei celule galvanice, care funcționează pe baza reacției (3.3). Simbolul a reprezintă activitatea termodinamică.

Reprezentarea schematică a celulei electrochimice din Fig. 3.1, funcționând ca celulă galvanică pe baza reacției (3.3), este următoarea:



Convențional, într-o astfel de reprezentare, procesul anodic se figurează la stânga iar cel catodic la dreapta. Semnul “|” (bară verticală simplă) marchează existența unei interfețe între două faze distincte. Pentru a marca suprafața de contact între două soluții cu compoziții diferite se folosește bara verticală dublă, ||.

Din punct de vedere analitic, cantitatea de energie produsă de celula galvanică este puțin importantă. Ceea ce este cu adevărat important este ca tensiunea celulei să depindă într-un mod bine determinat de compoziția chimică a electrolitului, astfel încât să fie posibilă determinarea concentrației pentru compuşii care participă la reacția celulei.

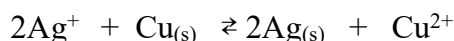
Spre deosebire de celula galvanică, o **celulă electrolitică** funcționează numai prin consum de energie provenită de la o sursă. De exemplu, pentru ca celula din Fig. 3.1 să funcționeze ca celulă electrolitică, conform ecuației:



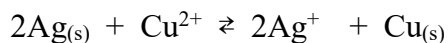
este necesară aplicarea unei tensiuni externe egală cel puțin cu 1,100 V.

O celulă electrochimică este **reversibilă** dacă prin inversarea polarității electrozilor se favorizează desfășurarea reacției electrochimice în sens invers. Dimpotrivă, în cazul unei celule **ireversibile**, prin modificarea polarității electrozilor se produce o reacție diferită de inversa reacției inițiale.

Un exemplu de celulă reversibilă este cea corespunzătoare reacției:



O celulă galvanică care funcționează pe baza acestei reacții are o tensiune de aproximativ 0,46 V. Această celulă este reversibilă deoarece dacă în circuitul exterior se introduce o sursă de tensiune iar polaritatea electrozilor se inversează, celula va funcționa ca celulă electrolitică, conform reacției:

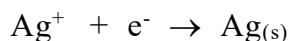
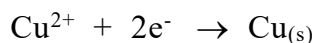


c) Exemple de reacții de electrod

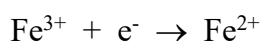
Electrodul la care se desfășoară reacția de reducere poartă numele de **catod**, iar electrodul la care are loc reacția de oxidare poartă numele de **anod**. Câteva exemple de reacții anodice și catodice sunt prezentate în continuare.

1) Reacții catodice

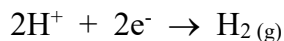
- reducerea unui cation metalic cu formare de metal în stare solidă:



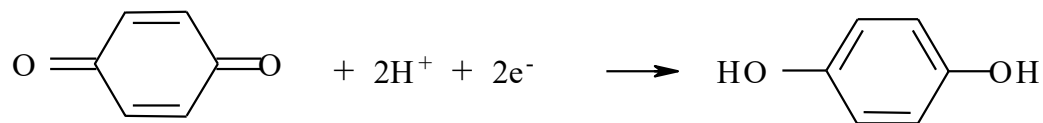
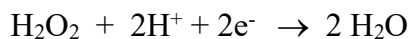
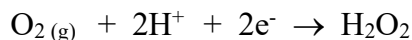
- reducerea unui ion metalic la o stare de valență inferioară:



- reacții cu formarea unui produs gazos:

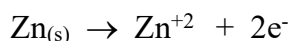


- reducerea unor compuși neionici, anorganici sau organici:



2) Reacții anodice

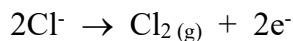
- oxidarea unui metal cu formare de ioni în soluție:



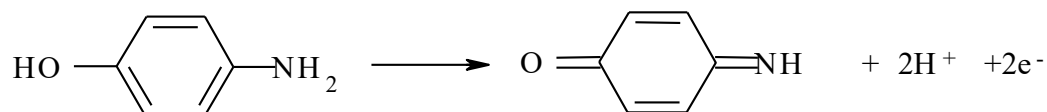
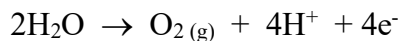
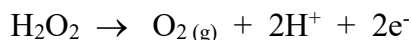
- oxidarea unui ion metalic la o stare de valență superioară:



- oxidarea unui anion cu formarea unui produs gazos:



- oxidarea unor compuși neionici:



În scrierea unei reacții electrochimice este utilă deseori precizarea stării fizice a speciilor implicate, folosind simboluri adecvate, după cum urmează: solidă (s), lichidă (l), gazoasă (g), soluție apoasă (aq) sau soluție saturată (sat).

d) Procese de transfer de masă în celula electrochimică

Reacțiile electrochimice se produc la suprafața de contact dintre electrozii metalici și soluție. De aceea, desfășurarea acestor reacții necesită deplasarea prealabilă a reactanților din volumul soluției către interfață. Pe de altă parte, produșii solubili ai reacțiilor electrochimice tind să se îndepărteze din zona de reacție, deplasându-se spre volumul soluției. Astfel de procese fizice, care constau în deplasarea de particule moleculare sau porțiuni macroscopice de fluid, poartă denumirea de **proces de transfer de masă**.

Transferul de masă în celula electrochimică se poate realiza prin următoarele mecanisme: difuziune, migrare și convecție.

Difuziunea reprezintă deplasarea spontană a unor molecule, ioni sau atomi, ca urmare a existenței unei diferențe de concentrație între zone diferite ale soluției. Deplasarea se produce în toate sensurile, datorită agitației termice. Totuși, diferența de concentrație face ca efectul total să fie o deplasare din zona cu concentrație mai mare către zonele cu concentrație mai mică. Acest proces tinde să elimine diferențele de concentrație și să producă omogenizarea sistemului. În cazul celulei electrochimice, se produce difuziunea reactanților spre suprafața electrodului, unde concentrația lor este mai mică decât în restul soluției. Produșii de reacție rezultați la suprafața electrodului se deplasează prin difuziune în sens opus, spre volumul soluției, unde concentrația lor este mai mică sau chiar nulă.

Migrarea este procesul de deplasare a ionilor sub acțiunea unui câmp electric. Trebuie reținut faptul că acest mecanism se aplică exclusiv particulelor purtătoare de sarcină electrică.

Convecția constă în deplasarea unor volume macroscopice de substanță. Convecția poate fi naturală, atunci când se datorează diferențelor de densitate sau de temperatură, sau poate fi artificială (forțată) atunci când, în scopul omogenizării soluției, se recurge la agitarea mecanică a soluției.

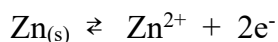
După cum se observă, procesele de transport pot fi deosebit de complexe. În practică, se pot selecționa condițiile experimentale astfel încât să prevaleze unul dintre mecanisme, celelalte putând fi neglijate.

3.3. Tensiunea electromotoare a celulei galvanice

Tensiunea electromotoare (T.E.M.) a unei celule galvanice reprezintă diferența dintre potențialul catodului (ε_c) și potențialul anodului (ε_a):

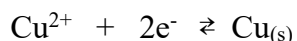
$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_c - \varepsilon_a \quad (3.6)$$

Potențialul unui electrod este asociat cu semireacția care se desfășoară la acel electrod. De exemplu, în cazul celulei Daniell, potențialul anodului este determinat de semireacția:



Datorită acestei reacții, electrodul de zinc va căpăta un excedent de electroni, care îi conferă o sarcină electrică negativă.

În același timp, semireacția catodică:



face ca electrodul de cupru să piardă o parte din electronii liberi, aceștia fiind transferați ionilor de cupru. Astfel, electrodul de cupru va căpăta o sarcină electrică pozitivă.

Măsurarea directă a cantității de electricitate acumulate de un electrod nu este realizabilă cu mijloace uzuale. De aceea, se exprimă sarcina electrică a electrodului în mod indirect prin mărimea numită **potențial electric**. Aceasta se

definește în teoria electricității astfel: potențialul electric într-un punct reprezintă cantitatea de energie necesară pentru a deplasa o cantitate de electricitate egală cu +1 unități, de la infinit până în acel punct. Datorită atracției (sau respingerii) electrostatice între sarcina electrică din punctul considerat și sarcina unitară deplasată, cantitatea de energie implicată este direct proporțională cu cantitatea de electricitate din acel punct. În Sistemul Internațional de Unități, cantitatea de electricitate deplasată este de 1 C (Coulomb) iar unitatea de potențial electric, în aceste condiții, este voltul (V).

Este evident că măsurarea valorii absolute a potențialului electric este imposibilă. Se poate însă măsura cu ușurință diferența de potențial electric între două puncte; această diferență se numește **tensiune electrică**.

Din punct de vedere fizic, tensiunea electromotoare a celulei electrochimice este o mărime conformă cu această definiție generală a tensiunii electrice. Ceea ce este specific în acest caz este faptul că tensiunea electromotoare se generează prin reacții electrochimice. Tensiunea electromotoare se obține ca diferență între potențialele electrice ale celor doi electrozi.

3.3.1. Ecuația lui Nernst

Tensiunea celulei galvanice poate fi utilă pentru determinări analitice dacă se cunoaște corelația dintre mărimea ei și compoziția chimică a soluției. În acest scop se recurge la relația dintre potențialul de electrod și concentrațiile speciilor chimice care participă la reacția de electrod. Această relație a fost dedusă de Nernst, considerând o semireacție în condiții de echilibru chimic, formulată astfel:



Conform ecuației lui Nernst, potențialul de electrod corespunzător este:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_A)^a (a_B)^b}{(a_C)^c (a_D)^d} \quad (3.8)$$

în care a_A , a_B , a_C și a_D reprezintă activitățile termodinamice ale speciilor A, B, C și respectiv D; F este constanta Faraday ($F = 96.487 \text{ A}\cdot\text{s/mol electroni}$); R este constanta gazului ideal ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T este temperatura în Kelvin; n este coeficientul stoechiometric al electronului în reacția (3.7) iar ε^o este potențialul redox standard al semicelulei care funcționează pe baza reacției (3.7).

Potențialul redox standard (ε^o) este o mărime caracteristică pentru fiecare cuplu redox. Acest potențial se definește în condițiile în care activitatea fiecărui participant la reacție este unitară.

Ecuația lui Nernst conține activitățile termodinamice ale substanțelor participante la semireacție. În analiza chimică interesează, îndeosebi,

concentrațiile analitice. De aceea, este util să se transforme ecuația lui Nernst astfel încât să se exprime potențialul de electrod în funcție de concentrații.

Activitatea unei specii chimice, A, într-o soluție, este dată de relația $a_A = f_A \cdot [A]$, unde f_A este coeficientul de activitate ($f_A < 1$) iar $[A]$ este concentrația (în mol/l). În modul de exprimare a activității substanțelor implicate în reacția redox, se va ține seama de următoarele convenții. Activitatea lichidelor pure, a solidelor pure sau a solventului însuși, este 1. Dacă substanța respectivă este un gaz, în locul activității se utilizează presiunea parțială a gazului respectiv, p_A , exprimată în atmosfere.

Calculul coeficientului de activitate pentru specia A, având sarcina ionică z_A , se realizează pe baza relației Debye-Hückel, care la 25 °C are următoarea formă:

$$-\log f_A = \frac{0,507 z_A^2 I^{1/2}}{1 + 0,328 \alpha_A I^{1/2}} \quad (3.9)$$

în care α_A este diametrul ionului hidratat (exprimat în Å). O mare parte a ionilor au diametrul în jurul valorii de 3 Å, ceea ce permite transformarea relației (3.9) în forma aproximativă:

$$-\log f_A = \frac{0,507 z_A^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad (3.10)$$

I este tăria ionică a soluției, definită astfel:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (z_i^2 c_i) \quad (3.11)$$

c_i și z_i fiind concentrația, respectiv sarcina ionică a speciei “i”, aflate în soluție. Însurarea se realizează pentru toți ionii prezenți în soluție, indiferent dacă participă sau nu la reacțiile de electrod. Dacă tăria ionică a soluției este sub 0,01 mol/l, atunci numitorul din relația (3.10) este aproximativ 1.

Adoptând în relația (3.8) logaritmul în baza 10 și înlocuind activitatea prin produsul dintre coeficientul de activitate și concentrație, ecuația lui Nernst devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{f_A^a f_B^b}{f_C^c f_D^d} + 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \quad (3.12)$$

Prin gruparea primilor doi termeni, ecuația (3.12) se rescrie în forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^f + \frac{b}{n} \log \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \quad (3.13)$$

Mărimea b , care intervine în relația de mai sus, este dată de expresia:

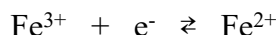
$$b = 2,303 \frac{RT}{F} \quad (3.14)$$

și este numită **factor Nernst**. Valorile sale la diverse temperaturi sunt: 0,0542 V (0°C); 0,0592 V (25°C); 0,0641 V (50°C).

Mărimea ε^f din relația (3.13) este numită **potențial formal**, iar valoarea sa depinde de compoziția ionică a soluției. Aceasta reprezintă o complicație care poate fi evitată dacă soluția conține un exces de **electrolit indiferent**, adică un exces de electrolit ai cărui ioni nu participă la reacțiile de electrod. În acest caz, variații ale concentrației analitului (între anumite limite) nu modifică în mod semnificativ tăria ionică și ca urmare, potențialul formal păstrează, cu bună aproximație, o valoare constantă. De exemplu, dacă analitul este ionul Fe^{3+} , a cărui concentrație este în jur de 0,001 mol/l, atunci un adaos de 0,1 mol/l KCl face ca mici variații ale concentrației Fe^{3+} să nu influențeze valoarea potențialului formal.

Atunci când proba are o compoziție complexă, este posibil ca reacția de electrod să fie concurată de o serie de alte reacții chimice, cum ar fi reacțiile de complexare, precipitare, asociere, disociere, ceea ce determină modificarea potențialului de electrod. Cunoașterea în detaliu a acestor reacții competitive și a constantelor lor termodinamice permite calculul potențialului de electrod în aceste condiții.

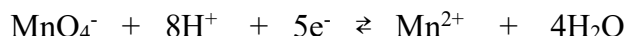
În continuare se exemplifică modul de aplicare a ecuației lui Nernst pentru câteva semireacții redox. Astfel, pentru reacția:



relația lui Nernst are forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^f + \frac{b}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

iar pentru semireacția:



este:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^f + \frac{b}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Ecuație (3.8) poate fi reformulată prin intermediul constantei de echilibru (K) a reacției de electrod (3.7) în forma:

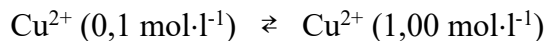
$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (3.15)$$

Pe baza acestei formulări a ecuației lui Nernst este posibil să se exprime și tensiunea unei celule electrochimice care funcționează pe baza **diferenței de**

concentrație dintre cele două compartimente, cum ar fi de exemplu celula de mai jos:



Atunci când celula se află în stare de echilibru:



T.E.M. la 25°C se exprimă astfel:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_c^o - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{0,1}$$

Mărimea notată ε_c^o este zero, deoarece ambele semicelule conțin aceeași specie chimică.

Pentru cazul general al unei celule electrochimice a cărei funcționare se descrie prin echilibrul (3.16):



în care a_1 și a_2 reprezintă activitățile termodinamice ale speciei A în cele două compartimente ale celulei, T.E.M. este:

$$\varepsilon = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (3.17)$$

unde z este sarcina ionică a speciei A, incluzând și semnul acesteia.

3.3.2. Electrocul-standard de hidrogen

S-a arătat mai înainte că măsurarea valorii absolute a potențialului de electrod este imposibilă, singura mărime accesibilă măsurării fiind tensiunea electromotoare. La rândul ei, aceasta depinde de potențialele a doi electrozi și poate avea o dependență complexă de compoziția soluției, ceea ce ar face dificilă utilizarea ei pentru determinări analitice. Din acest motiv, este convenabil ca una dintre semicelule (denumită uzual **electrod de referință**), să fie definită ca semicelulă de referință. Reacția acestei semicelule este astfel aleasă încât potențialul de electrod, ε_{ref} , să rămână constant, indiferent de condițiile experimentale. Cealaltă semicelulă este astfel structurată încât potențialul ei (ε_{ind}) să depindă de compoziția soluției, conform ecuației lui Nernst. Această semicelulă reprezintă semicelula indicatoare (denumită în mod uzual **electrod indicator**). În acest caz, tensiunea măsurată este:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} \quad (3.18)$$

și depinde de compoziția soluției numai prin intermediul primului termen.

Din considerente practice, s-a adoptat ca semicelulă de referință o semicelulă bazată pe reacția următoare:



Schimbul de electroni cu circuitul exterior se realizează prin intermediul unui electrod de platină. Semicelula respectivă este denumită **electrod de hidrogen**. Un electrod de hidrogen (Fig. 3.2) constă dintr-o placă de platină platinată (platină acoperită cu un strat de platină spongioasă), imersată într-o soluție acidă având activitatea ionilor H^+ constantă. Această soluție este saturată cu hidrogen prin barbotare de hidrogen gazos la presiune constantă. Platina nu participă la reacția electrochimică, fiind doar un suport al electronilor transferați pe parcursul reacției (3.19). Platinarea electrodului de Pt are ca scop mărirea suprafeței de contact electrod - soluție. Platina are totodată rolul de catalizator al reacției (3.19) și face ca aceasta să se poată desfășura cu viteze foarte mari în ambele sensuri. Atunci când vitezele de reacție sunt egale, reacția se află în stare de echilibru iar potențialul de electrod depinde de temperatură și de activitățile speciilor H^+ și H_2 conform ecuației lui Nernst, în forma următoare:

$$\varepsilon = \varepsilon^o_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}} \quad (3.20)$$

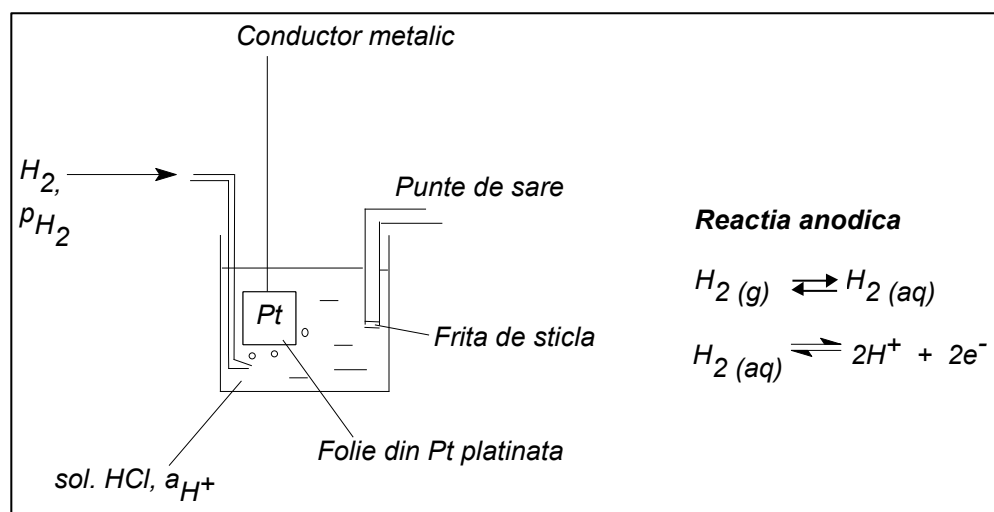


Fig. 3.2: Reprezentarea schematică a electrodului de hidrogen.

Activitatea hidrogenului este proporțională cu presiunea gazului barbotat pentru a menține soluția saturată cu hidrogen ($a_{\text{H}_2} = k \cdot p_{\text{H}_2}$). Pentru **electrodul standard de hidrogen** (ESH), activitatea ionilor de hidrogen este unitară ($a_{\text{H}^+} = 1,00$) iar presiunea parțială a hidrogenului gazos este $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$. Electrodul de hidrogen este reversibil, deci poate funcționa ca anod sau catod.

Prin convenție, se consideră că **potențialul electrodului-standard de hidrogen** (ε_{2H^+/H_2}^o , notat simplificat ε_{ESH}) este nul, indiferent de temperatura de lucru. Rezultă că T.E.M. a unei celule galvanice, în care electrodul de referință este electrodul-standard de hidrogen, este numeric egală cu potențialul celuilalt electrod.

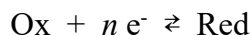
Electrodul-standard de hidrogen constituie **electrodul de referință primar**. Datorită dificultăților de construcție și manipulare, acesta se utilizează însă numai pentru măsurători de mare precizie. De aceea au fost definite alte semicelule de referință, care prezintă avantajul accesibilității experimentale și a ușurinței în manevrare, fiind mult mai potrivite pentru aplicațiile practice obișnuite. Acestea sunt denumite semicelule de referință secundare (sau electrozi de referință secundari) și sunt prezentate în Secțiunea 5.2.2.

3.3.3. Definirea convențională a potențialului de electrod

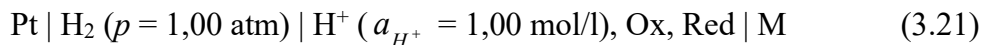
Conform Convenției IUPAC de la Stockholm (1953), potențialul de electrod asociat unei semireacții redox, la care participă cuplul redox Ox/Red, este numeric egal cu tensiunea electromotoare a unei celule electrochimice în care electrodul respectiv are rolul de catod iar anodul este electrodul-standard de hidrogen. Potențialul electrodului-standard de hidrogen, reprezintă, așadar, originea scalei de potențiale de electrod.

Pentru a determina potențialul unui electrod oarecare, se construiește o celulă galvanică în care una dintre semicelule este ESH iar cealaltă semicelulă este constituită din cuplul redox studiat. Dacă semicelula studiată are rolul de catod în celula galvanică respectivă, T.E.M. a celulei este chiar potențialul de electrod și are semnul “+”. Dacă semicelula studiată se comportă ca anod în celula galvanică, atunci potențialul de electrod este dat de T.E.M. a celulei, considerată cu semn schimbat. În cel de-al doilea caz, potențialul redox al cuplului respectiv are semn “-”. Rezultă că potențialul de oxidare este egal cu potențialul de reducere cu semn schimbat.

Pentru a defini potențialul de electrod pentru semicelula în care are loc reacția:



se imaginează celula galvanică reprezentată mai jos astfel:



unde M este un electrod metalic, eventual platină. T.E.M. măsurată (ε_{cel}), este:

$$\varepsilon_{\text{cel}} = \varepsilon_{\text{Ox/Red}} - \varepsilon_{ESH} \quad (3.22)$$

și deci $\varepsilon_{\text{Ox/Red}} = \varepsilon_{\text{cel}}$.

Conform ecuației lui Nernst, potențialul de electrod depinde de doi factori principali: proprietățile oxido-reducătoare ale cuplului redox (exprimate prin potențialul standard, ε^o) și concentrațiile speciilor participante la reacția de

oxido-reducere (incluse în termenul logaritmic al ecuației lui Nernst). Luând în considerare ecuația lui Nernst pentru cuplul Ox/Red și considerând că $\varepsilon_{Ox/Red}^o$ este potențialul standard al acestui cuplu, în cazul particular în care $a_{Ox} = a_{Red} = 1,00$, rezultă că T.E.M. a celulei de mai sus este chiar potențialul redox standard:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{Ox/Red}^o \quad (3.23)$$

De exemplu, pentru a defini potențialul redox al cuplului Ag^+/Ag , se consideră celula electrochimică ipotetică:

$$Pt | H_2 (p = 1,00 \text{ atm}) | H^+ (a_{H^+} = 1,00 \text{ mol/l}), Ag^+ (a_{Ag^+}) | Ag \quad (3.24)$$

Este important de remarcat faptul că, în acest caz, electrodul metalic reprezintă însăși forma redusă a cuplului redox. Cu alte cuvinte, electrodul metalic nu este inert (ca în cazul electrodului de hidrogen) ci participă la reacția de electrod:



T.E.M. a celulei este:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{Ag^+/Ag} - \varepsilon_{ESH} \quad (3.26)$$

Deoarece convențional $\varepsilon_{ESH} = 0$, ε_{cel} va exprima potențialul electrodului la care se desfășoară reacția (3.25). Dacă activitatea ionului de argint este unitară, atunci T.E.M. a celulei reprezintă chiar potențialul redox standard al cuplului Ag^+/Ag , notat $\varepsilon_{Ag^+/Ag}^o$. Dacă activitatea ionului Ag^+ este diferită de unitate, se va măsura un potențial a cărui valoare este în conformitate cu relația lui Nernst:

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^o + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (3.27)$$

Pentru a defini potențialul redox standard al cuplului Cd^{2+}/Cd se consideră o celulă galvanică ipotetică în care electrodul de cadmiu funcționează ca anod:

$$Cd | Cd^{2+} (a_{Cd^{2+}}), H^+ (a_{H^+} = 1,00 \text{ mol/l}) | H_2 (p = 1,00 \text{ atm}) | Pt \quad (3.28)$$

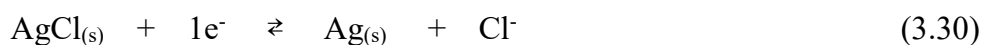
T.E.M. a acestei celule este dată de relația:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ESH} - \varepsilon_{Cd^{2+}/Cd} \quad (3.29)$$

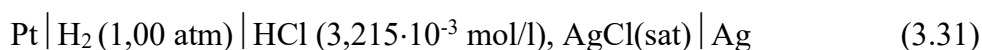
Potențialul redox al cuplului Cd^{2+}/Cd este T.E.M. a celulei cu semn schimbat. Dacă activitatea ionului de Cd^{2+} este unitară, atunci se determină $\varepsilon_{Cd^{2+}/Cd}^o = -\varepsilon_{cel}$.

3.3.4. Determinarea experimentală a potențialului-standard

Potențialul redox standard este o mărime caracteristică fiecărui cuplu redox. Determinarea potențialelor redox standard se poate face prin măsurători directe de T.E.M. (procedura expusă mai sus sau procedura expusă în Secțiunea 5.2.4) sau prin calcule termodinamice. Măsurătorile însă nu se fac în raport cu ESH deoarece, în practică, nu există posibilitatea de a controla concentrația unei soluții de acid astfel încât activitatea ionilor de H^+ să fie exact 1,00. Măsurătorile se fac în raport cu un electrod de hidrogen în care soluția de HCl este suficient de diluată pentru a se putea utiliza valorile accesibile ale coeficienților de activitate. Pentru a evita erorile datorate potențialului de joncțiune (Secțiunea 3.4), se recomandă utilizarea celulelor electrochimice fără joncțiune. De exemplu, pentru a determina potențialul redox standard pentru semireacția:



s-a utilizat următoarea celulă electrochimică fără joncțiune:



pentru care T.E.M. măsurată la $25^\circ C$ este $\mathcal{E}_{cel} = + 0,52053 \text{ V}$. Tensiunea electromotoare a celulei este definită în forma generală:

$$\mathcal{E}_{cel} = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_a$$

Potențialul anodului este:

$$\mathcal{E}_a = \mathcal{E}_{2H^+/H_2}^o - \frac{0,0592}{1} \log \frac{P_{H_2}^{1/2}}{c_{H^+} f_{H^+}} \quad (3.32)$$

Potențialul catodului se exprimă prin relația (3.33), a cărei formă este dedusă în Secțiunea 5.2.2, pct. (a):

$$\mathcal{E}_c = \mathcal{E}_{Ag^+/Ag}^o + \frac{0,0592}{1} \log K_s - \frac{0,0592}{1} \log a_{Cl^-} \quad (3.33)$$

în care K_s este produsul de solubilitate al AgCl. Ecuația (3.33) se rescrie în forma:

$$\mathcal{E}_c = \mathcal{E}_{AgCl/Ag}^o - 0,0592 \log(c_{Cl^-} f_{Cl^-}) \quad (3.34)$$

Coeficienții de activitate ai speciilor Cl^- și H^+ se calculează cu o bună aproximație pe baza relației Debye-Hückel (3.10), și, deoarece $c_{Cl^-} = c_{H^+} = c_{HCl}$, potențialul redox standard al cuplului AgCl/Ag se calculează astfel:

$$\mathcal{E}_{AgCl/Ag}^o = \mathcal{E}_{cel} + 0,0592 \log \frac{c_{HCl}^2 f_{Cl^-} f_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (3.35)$$

și are valoarea + 0,222 V.

În Tabelul 3.1 sunt prezentate spre exemplificare valorile potențialelor redox standard pentru o serie de cupluri redox. Cu cât ε^o are o valoare mai mare (în sens algebric), forma Ox a sistemului redox respectiv este un oxidant mai puternic, iar forma Red, un reducător mai slab.

Deseori, în determinările electrochimice, intervin electrozii de amalgam. În aceste cazuri, forma Red este un metal dizolvat în mercur iar forma Ox este ionul aceluiași metal. Potențialul-standard al unui electrod de amalgam este diferit de cel al cuplului ion metalic/metal solid.

Tabelul 3.1: Potențiale de electrod standard.

Cuplul redox	Reacția de electrod	ε^o la 25° C, V
Cl _{2(g)} /Cl ⁻	Cl _{2(g)} + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	+ 1,359
O _{2(g)} /H ₂ O	O _{2(g)} + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	+1,229
Br _{2(aq)} /Br ⁻	Br _{2(aq)} + 2e ⁻ → 2Br ⁻	+1,087
Br _{2(l)} /Br ⁻	Br _{2(l)} + 2e ⁻ → 2Br ⁻	+1,065
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	+0,771
2H ⁺ /H _{2(g)}	2H ⁺ + 2e ⁻ → H _{2(g)}	0,000
AgI _(s) /Ag _(s)	AgI _(s) + e ⁻ → Ag _(s) + I ⁻	-0,151
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd _(s)	-0,403
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn _(s)	-0,763

3.4. Potențialul de joncțiune

Cele două semicelule – anodică și catodică – ale unei celule electrochimice pot fi separate printr-o punte electrolitică, pentru a evita contaminarea reciprocă a soluțiilor de electroliți (Fig. 3.3 (a)), sau pot avea același electrolit (Fig. 3.3 (b)). La contactul a două soluții cu compoziții diferite apare o distribuție neuniformă a ionilor, ceea ce produce o diferență de potențial electric, numit **potențial de joncțiune**.

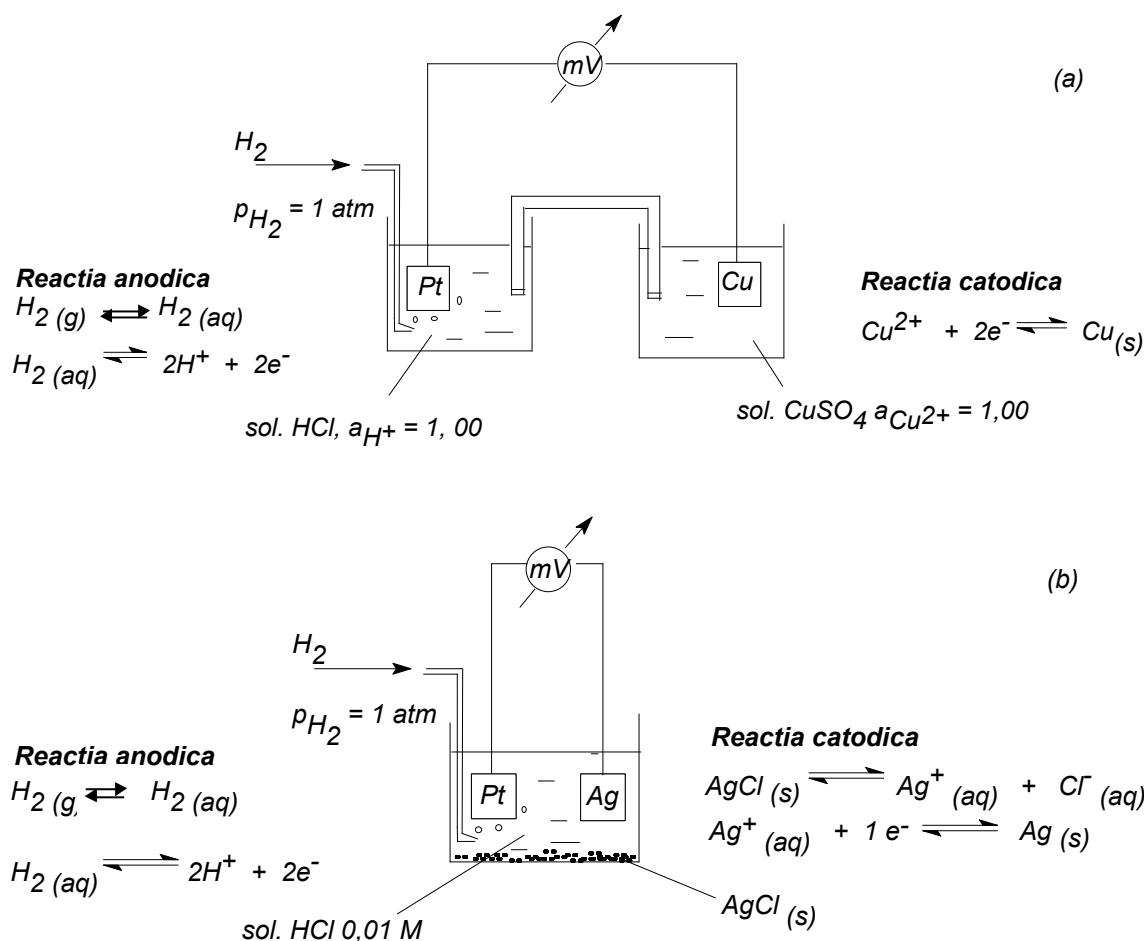


Fig. 3.3: (a) Celulă electrochimică cu joncțiune. (b) Celulă electrochimică fără joncțiune.

Pentru a înțelege mecanismul de formare a potențialului de joncțiune, se va considera joncțiunea lichidă din sistemul:



Diferența de concentrație dintre cele două soluții va determina difuziunea ionilor H^+ și Cl^- din soluția mai concentrată spre soluția mai diluată. Faptul că ionii H^+ sunt mult mai mobili decât ionii Cl^- (conform datelor prezentate în Tabelul 4.1, Capitolul 4) determină o distribuție neuniformă a sarcinilor pozitive și negative de-a lungul interfeței. Astfel, frontul sarcinilor pozitive (H^+) va devansa frontul sarcinilor negative (Cl^-). Diferența de potențial electric constituită între cele două fronturi reprezintă potențialul de joncțiune. În Tabelul 3.2 sunt prezentate valori ale potențialului de joncțiune pentru diferite joncțiuni lichide.

Tabelul 3.2: Potențiale de joncțiune lichidă.

Concentrația soluțiilor din joncțiune (mol/l)	Joncțiunea	ε_j , mV
0,1	HCl KCl	26,78
0,1	HCl NaCl	33,09
0,1	HCl LiCl	34,86
0,1	HCl NH ₄ Cl	28,40
0,1	KCl NH ₄ Cl	2,16
0,01	HCl KCl	25,73
0,01	HCl NaCl	31,16
0,01	HCl LiCl	33,75
0,01	HCl NH ₄ Cl	27,02
0,01	KCl NH ₄ Cl	1,31

Pentru a diminua potențialul de joncțiune, se recomandă utilizarea punții electrolitice care să conțină soluția concentrată a unui electrolit, pentru care mobilitățile ionice ale anionilor și cationilor sunt cât mai apropiate (de exemplu KCl). La fiecare dintre capetele punții electrolitice apare un potențial de joncțiune, dar în expresia T.E.M. apare diferența lor, care este mult mai mică decât fiecare în parte.

3.5. Transportul sarcinilor electrice în celula electrochimică

Transportul sarcinilor electrice în soluțiile de electroliti se realizează prin **migrarea** ionilor. Curentul electric rezultat poartă numele de **curent de migrare** iar valoarea lui este determinată de legea Ohm, $i = U/R$, unde U este diferența de potențial sub acțiunea căreia se produce migrarea ionilor iar R este rezistența electrică a soluției de electrolit.

Dacă este necesară diminuarea participării analitului la migrare, se recurge la adăugarea unui electrolit indiferent (de exemplu KNO₃, KCl, NaNO₃) în concentrație de 50 până la 100 de ori mai mare decât concentrația analitului. În aceste condiții, transportul electricității în soluție se va produce prin deplasarea ionilor în exces iar migrarea analitului va avea o pondere neglijabilă (Secțiunea 4.2).

Transferul de sarcini la interfața electrod/soluție se poate realiza prin procese de tip faradaic sau nefaradaic.

Procesele faradaice sunt acele procese de electrod guvernate de legea Faraday, potrivit căreia cantitatea de substanță produsă sau consumată la suprafața unui electrod este proporțională cu cantitatea de electricitate consumată. Astfel de procese sunt reacțiile de electrod propriu-zise, constând în oxidarea sau reducerea unor particule (molecule, ioni) din soluție. Curentul electric rezultat în urma transferului de sarcină în procesele faradaice poartă numele de **curent faradaic**.

Procesele nefaradaice se desfășoară independent de reacțiile electrochimice iar curentul corespunzător nu se conformează legilor electrolizei. Acest curent este datorat redistribuirii sarcinilor electrice la interfața electrod - soluție, în zona **stratului dublu-electric** (Fig. 3.4 (A)). Acesta este constituit, pe de-o parte, din sarcinile electrice existente la suprafața electrodului și, pe de altă parte, din ioni de semn opus, situați în stratul de soluție adiacent. Ionii aflați în imediata apropiere a electrodului (**stratul compact**) sunt supuși unei atracții electrostatice puternice și au un grad de mobilitate redus. La distanțe mai mari, agitația termică face ca excesul de sarcini electrice să se estompeze treptat, în cadrul **stratului difuz**.

Structura stratului dublu-electric este determinată de ionii electrolitului indiferent, prezent în exces față de specia chimică studiată. Excesul de sarcini electrice în zona ionică se exprimă în mod indirect, prin potențialul electric în raport cu un punct situat în soluție, la distanță foarte mare de suprafață (Fig. 3.4 (B)). Potențialul la limita internă a stratului difuz (ψ) are o importanță deosebită, deoarece determină, prin efecte electrostatice, concentrația efectivă a unui reactant ionic la suprafața electrodului. Astfel, pentru cazul din Fig 3.4 (A), concentrația interfacială a unui reactant cationic va fi mai mică, iar cea a unui reactant anionic, mai mare decât concentrația aceleiași specii în volumul soluției.

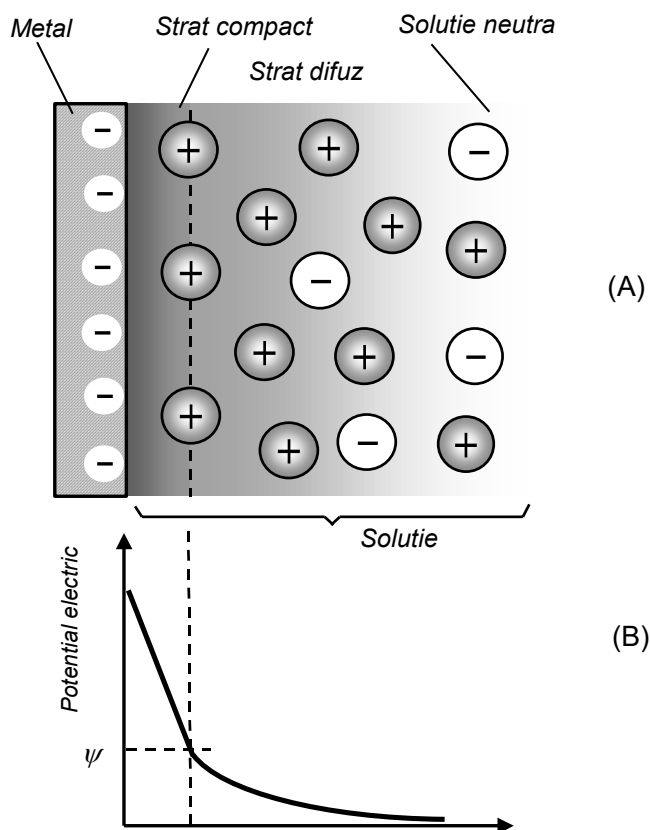


Fig. 3.4: (A) Stratul dublu-electric și (B) distribuția potențialului electric la interfața electrod metalic – soluție.

În mod aproximativ, stratul dublu-electric se comportă ca un condensator electric și orice schimbare a potențialului de electrod va fi însoțită de un curent tranzitoriu, datorat redistribuirii sarcinilor electrice în această zonă. Curentul respectiv se numește **curent capacitiv** (sau ne-faradaic) și poate perturba măsurarea curentului faradaic, purtător de informație analitică.

Căderea de tensiune ohmică în celula electrochimică se datorează rezistenței electrice a soluției de electrolit, R . Conform legii lui Ohm, căderea de tensiune este egală cu produsul iR , unde i este valoarea curentului electric din celulă. Ca urmare, tensiunea măsurată pentru o celulă este dată de T.E.M., din care se scade căderea de tensiune:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_c - \varepsilon_a - iR \quad (3.36)$$

Rezultă că măsurarea T.E.M. a unei celule galvanice trebuie să se facă în condițiile unui curent extrem de mic, astfel încât termenul iR să fie neglijabil. Această condiție este de asemenea necesară pentru ca celula să funcționeze în stare de echilibru. Ecuația lui Nernst, care constituie relația de bază în metodele de analiză potențiometrice, este valabilă numai în astfel de condiții.

Deviația tensiunii de la valoarea de echilibru, sub influența curentului electric, indică o stare de polarizare a celulei.

Electrodul ideal polarizabil este acel electrod pentru care curentul electric care îl traversează rămâne la o valoare practic nulă într-un domeniu larg de potențiale.

Electrodul ideal nepolarizabil are proprietatea de a-și menține potențialul la o valoare egală cu cea dată de ecuația Nernst, indiferent de valoarea curentului care îl străbate. Mai multe detalii asupra noțiunilor de electrod polarizabil și nepolarizabil sunt prezentate în Secțiunea 6.2.

O reacție electrochimică presupune o succesiune de etape intermediare (transport masic, modificări în starea chimică și fizică a speciilor implicate în reacția de electrod), care decurg cu viteze diferite. Etapa determinantă de viteză va determina tipul de polarizare a unui electrod sau a unei celule electrochimice. Se disting astfel următoarele tipuri de polarizare:

(a) Polarizarea de concentrație, când etapa de transfer masic este determinantă de viteză.

(b) Polarizarea de reacție, când etapa determinantă de viteză este o reacție chimică.

(c) Polarizarea prin transfer de sarcină, când etapa determinantă de viteză este transferul de electroni între electrod și soluție.

(d) Polarizarea de adsorbție, desorbție sau cristalizare, dacă etapa determinantă de viteză este etapa în care se produce modificarea stării fizice a speciilor implicate în reacția de electrod.

3.6. Clasificarea metodelor electrochimice de analiză

Clasificarea metodelor electrochimice de analiză se poate face luând în considerare o serie de caracteristici ale metodei, precum: (i) nivelul la care se studiază o anumită proprietate a sistemului, anume la interfața electrod - soluție

sau în volumul soluției; (ii) valoarea curentului în celula electrochimică, anume nul sau nenul; (iii) parametrul experimental controlat în timpul experimentului. Schema prezentată în Fig. 3.5 realizează o clasificare a metodelor electrochimice de analiză în funcție de aceste criterii.

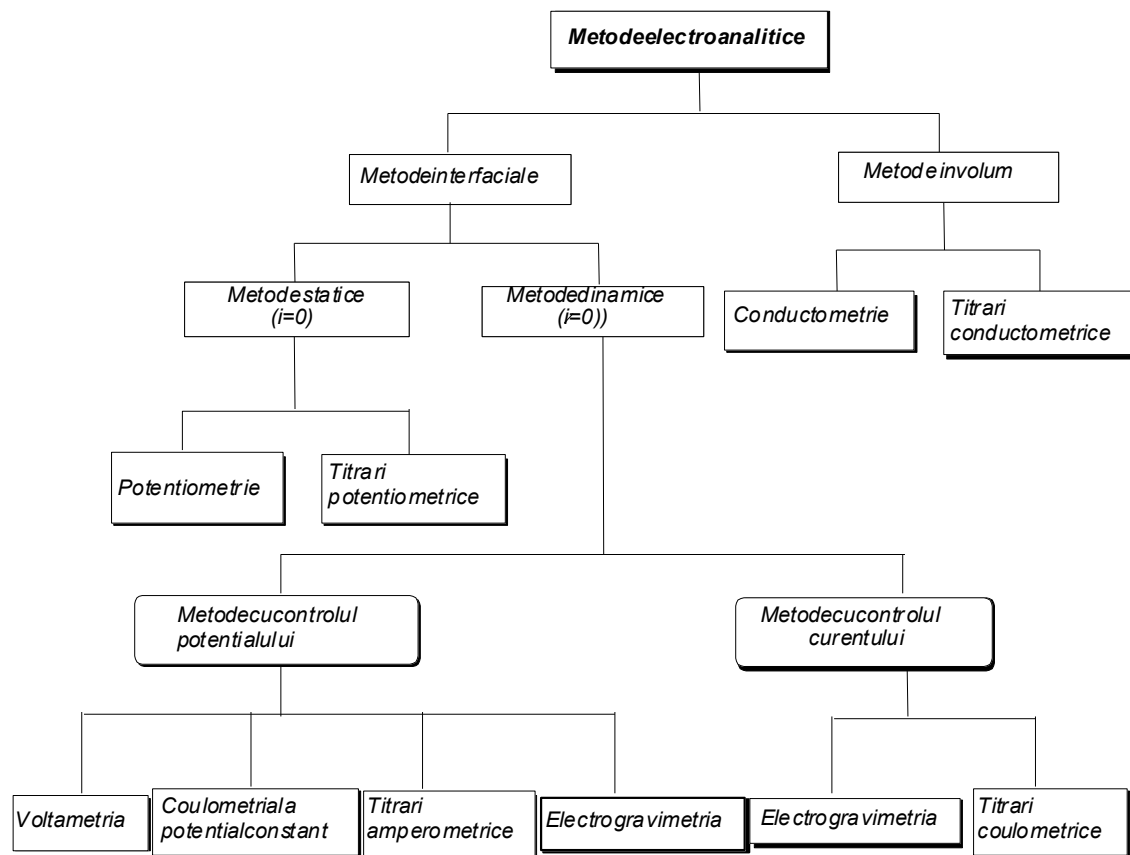


Fig. 3.5: Clasificarea metodelor electrochimice de analiză.

Bibliografie

1. Florinel-Gabriel Bănică, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley, Chichester, 2012, Capitolul 10, secțiunile 10.1 – 10.3.
2. Compton, R. G. and Sanders, G.H.W. (1996) *Electrode Potentials*, Oxford University Press, Oxford, 1996.

CAPITOLUL 4

METODA CONDUCTOMETRICĂ DE ANALIZĂ

Studiul deplasării ionilor în câmp electric a condus la elaborarea metodelor conductometrice de analiză, bazate pe măsurarea rezistenței electrice a soluțiilor de electroliți în condițiile în care se poate neglija desfășurarea reacțiilor de oxidare sau reducere la interfața electrod/soluție.

În general, determinările conductometrice se disting prin simplitatea lor, ceea ce le asigură numeroase aplicații practice, atât în analiza de laborator, cât și în controlul unor procese industriale.

4.1. Transportul sarcinii electrice în soluții de electroliți

Soluțiile de electroliți au proprietatea de a conduce curentul electric sub acțiunea unui câmp electric produs prin aplicarea unei tensiuni exterioare între doi electrozi identici plasați în soluție. Datorită faptului că transportul sarcinii electrice se realizează prin deplasarea ionilor, soluțiile de electroliți sunt incluse în categoria conductorilor de tipul II. Spre deosebire de aceștia, conductorii de tipul I sunt materiale în care transportul sarcinii electrice se realizează prin deplasarea electronilor liberi. În această categorie se includ metalele și aliajele, dar și unele materiale nemetalice, ca, de exemplu, diverse forme de grafit.

Se consideră soluția unui electrolit M_xA_z aflată într-o celulă ipotetică de tipul celei prezentate în Fig. 4.1 (a) și în care se află doi electrozi identici. Dacă cei doi electrozi sunt cuplați la o sursă de tensiune U , atunci soluția de electrolit se comportă asemănător cu un rezistor de rezistență R (Fig. 4.1 (b)). Curentul care străbate circuitul ca urmare a deplasării ionilor prin **migrare** se calculează pe baza legii Ohm, anume $i = U/R$.

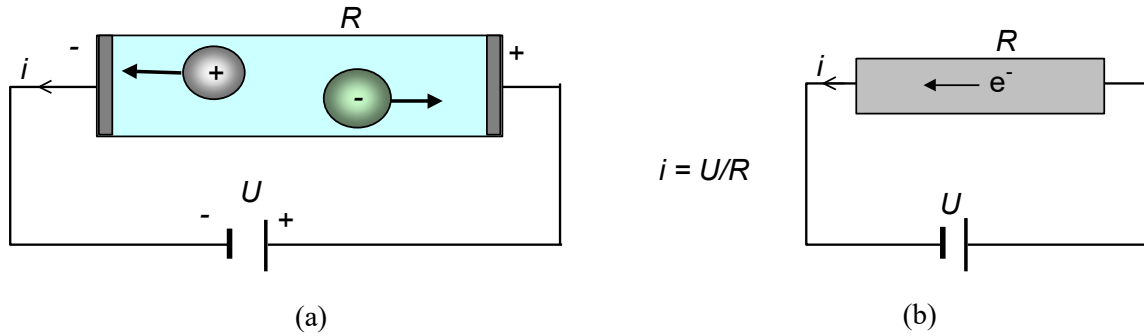


Fig. 4.1: Analogia dintre un conductor de tipul II (a) și un conductor de tipul I (b).

Pentru a exprima proprietățile conductoare ale soluțiilor de electroliți s-a definit mărimea numită **conductanță** (L), care este inversul rezistenței electrice:

$$L = I / R \quad (4.1)$$

Unitatea de măsură a conductanței este Ω^{-1} (denumită, de asemenea, Mho sau siemens (S)).

În mod analog se definește mărimea numită **conductivitate** (λ), care este inversul rezistivității electrice (ρ):

$$\lambda = I / \rho \quad (4.2)$$

Unitatea de măsură a conductivității este $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ sau $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Corelația dintre conductanță și conductivitate se stabilește pornind de la corelația dintre rezistență și rezistivitate, anume $R = \rho l / A$, în care l este lungimea conductorului (în m) iar A este aria secțiunii transversale a conductorului (în m^2). Rezultă:

$$L = \theta \cdot \lambda \quad (4.3)$$

în care θ este dat de raportul A/l și poartă numele de **constanta celulei conductometrice** (în m). Relația (4.3) exprimă dependența conductanței atât de parametrii geometrici ai celulei, prin factorul θ , cât și de proprietățile conductoare ale soluției de electrolit, prin factorul λ .

Pentru a exprima dependența conductivității electrice a unei soluții de compoziția sa ionică, se va analiza mai întâi modul în care se produce deplasarea unei particule ionice într-un câmp electric de intensitate E . Intensitatea câmpului electric este definită ca raportul dintre tensiunea electrică aplicată, U , și lungimea conductorului, l , deci $E = U/l$ (în $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$). Modelul propus se bazează pe aplicarea legii Stokes, care descrie deplasarea particulelor macroscopice într-un mediu cu o anumită vâscozitate. Deși este aproximativ, acest model conduce la concluzii utile pentru fundamentarea metodei conductometrice de analiză.

Se consideră particula cu sarcina ionică $+z$, aflată într-o celulă ipotetică de tipul celei din Fig. 4.2. Particula se deplasează sub acțiunea câmpului electric

creat între doi electrozi identici, plasați la distanța l (egală cu lungimea celulei), și având aria A , egală cu aria secțiunii transversale a celulei. Particula este supusă acțiunii unei forțe electrostatice, exprimate astfel:

$$F_e = zeE \quad (4.4)$$

în care z este sarcina ionului, e este sarcina elementară ($1,60210 \cdot 10^{-19}$ C) iar E este intensitatea câmpului electric.

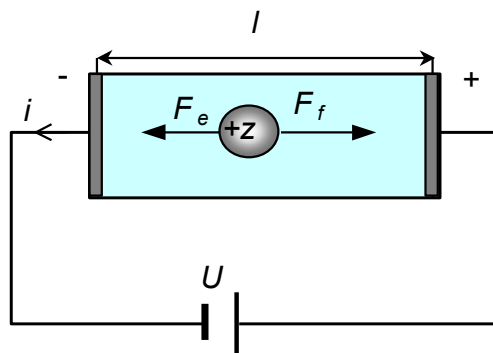


Fig. 4.2: Deplasarea unei particule ionice într-un câmp electric.

Sub acțiunea câmpului electric, particula se deplasează cu viteză constantă spre electrodul cu polaritate opusă. Mărimea vitezei de deplasare este determinată de acțiunea celor două forțe care acționează asupra particulei, anume, forța electrostatică, F_e , care produce accelerarea ionului, și forța de frecare, F_f , care se opune deplasării.

Forța de frecare, care acționează într-un mediu cu vâscozitate η asupra ionului solvatat având sarcină $+z$ și rază r , se exprimă prin relația lui Stokes:

$$F_f = 6\pi\eta rv \quad (4.5)$$

în care v este viteza de deplasare a particulei. F_f crește cu creșterea vitezei, astfel încât se ajunge rapid la egalizarea celor două forțe (F_e și F_f). Din egalitatea relațiilor (4.4) și (4.5) rezultă viteza de deplasare a particulei:

$$v = \frac{zeE}{6\pi\eta r} \quad (4.6)$$

Viteza de deplasare depinde de proprietățile ionului într-un anumit solvent (prin mărimile z și r), de vâscozitatea mediului (η), dar și de un parametru experimental, anume intensitatea câmpului electric (E). Pentru a exprima mobilitatea ionilor în mod independent de condițiile experimentale, se definește **viteza de migrare absolută** sau **mobilitatea ionului** (u) ca fiind viteza de deplasare sub acțiunea unui câmp electric de intensitate $E = 1 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$:

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta r}, \text{ în } \text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1} \quad (4.7)$$

Mobilitatea unui ion depinde de proprietăți specifice ale ionului și de proprietăți ale solventului. Deoarece temperatura influențează proprietățile de solvatare și vâscozitatea solventului, rezultă că mobilitatea unui ion depinde indirect de temperatură. În Tabelul 4.1 sunt prezentate mobilitățile ionice ale unor ioni determinate în mediu apos la 20°C. Trebuie remarcat faptul că ionii proveniți din disocierea apei (H^+ și HO^-) au mobilități mult mai mari decât alți ioni.

Tabelul 4.1: Valori ale mobilității ionice (în $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$) la 20°C în mediu apos.

Ion	H^+	Na^+	Ca^{2+}	Ag^+	Ba^{2+}	K^+	HO^-	Cl^-	NO_3^-	CH_3COO^-
$u \cdot 10^8$	32,6	4,5	5,28	5,59	5,70	7,62	18,03	6,79	6,37	3,62

4.2. Legea migrării independente a ionilor

După cum s-a menționat mai sus, analiza prin metode conductometrice presupune măsurarea rezistenței electrice a soluțiilor de electroliți. În continuare este prezentat principiul analizei conductometrice în ipoteza că între ioni nu au loc interacții reciproce. Această ipoteză simplificatoare conduce la formularea **legii migrării independente a ionilor**, valabilă pentru soluții diluate de electroliți. Măsurătorile conductometrice se pot extinde însă și la soluții mai concentrate, caz în care funcția de etalonare este formulată pe baze empirice.

O soluție conține întotdeauna mai multe tipuri de ioni, fiecare având sarcină și dimensiuni caracteristice. În aceste condiții, ionii se deplasează cu viteze diferite și, ca urmare, contribuie într-o măsură diferită la transportul electricității în soluție. De aceea, se pune problema de a stabili contribuția fiecărui tip de ion la procesul de conducție electrică. Pentru aceasta, se va considera o celulă simplă, compusă din doi electrozi plani și paraleli, având suprafața A și situați la distanța l . Celula conține ionii M^{z+} și A^{x-} formați prin disocierea electrolitului M_xA_z , de concentrație c (în mol/m^3). Pentru simplificare se consideră că electrolitul disociază total:



Această soluție se află într-un câmp electric de intensitate E și are volumul determinat de parametrii geometrici ai celulei, $V = l \cdot A$ (în m^3).

Migrarea anionilor și cationilor spre electrozii de polaritate opusă determină apariția unui curent electric, i . Pe baza ipotezei simplificatoare potrivit căreia nu au loc interacțiuni electrostatice între ioni, acest curent este suma algebrică a contribuției la transportul sarcinii electrice a tuturor ionilor M^{z+} (i_+) și A^{x-} (i_-), deci se poate scrie $i = i_+ + i_-$. Termenii i_+ și respectiv i_- însumează

separat contribuțiile la migrare ale tuturor cationilor, respectiv anionilor din soluție.

Pentru a găsi expresia matematică a termenilor i_+ și i_- se va lua în considerare relația de definiție a curentului electric. Conform acesteia, curentul reprezintă cantitatea de electricitate transportată în unitatea de timp. Astfel, un ion cu sarcina M^{z+} transportă o cantitate de electricitate egală cu ze iar un mol de particule va transporta o cantitate de electricitate egală cu zeN_A , unde N_A este numărul lui Avogadro ($N_A = 6,02252 \cdot 10^{23}$ particule/mol). Produsul eN_A reprezintă constanta lui Faraday, $F = 96.487 \text{ A} \cdot \text{s/mol}$ electroni. Luând în considerare faptul că, în volumul soluției de electrolit (V), se află c_+V cationi M^{z+} (unde c_+ este concentrația cationilor, în ioni g/m^3), rezultă că aceștia transportă o cantitate totală de electricitate egală cu:

$$Q_+ = c_+ z F V \quad (4.8a)$$

Printr-un raționament similar se exprimă cantitatea de electricitate transportată de anioni astfel:

$$Q_- = c_- x F V \quad (4.8b)$$

Ca urmare, curentul electric rezultat prin migrarea cationilor este:

$$i_+ = c_+ z F V / t \quad (4.9a)$$

iar curentul datorat migrării anionilor este:

$$i_- = c_- x F V / t \quad (4.9b)$$

în care t este timpul. Viteza de deplasare a cationilor, v_+ , și respectiv a anionilor, v_- , se exprimă cu ajutorul relațiilor (4.6) și (4.7) ca fiind:

$$v_+ = u_+ E \quad (4.10a)$$

$$v_- = u_- E \quad (4.10b)$$

și totodată se exprimă prin relația de definiție ca raportul l/t . Pe baza acestor considerente, relațiile (4.9a) și (4.9b) se rescriu în forma:

$$i_+ = c_+ z u_+ E F A \quad (4.11a)$$

$$i_- = c_- x u_- E F A \quad (4.11b)$$

Exprimând intensitatea câmpului electric în funcție de tensiunea electrică externă aplicată și însumând contribuțiile anionilor și cationilor, curentul electric total se exprimă prin relația:

$$i = \frac{A}{l} U (u_+ c_+ z + u_- c_- x) F \quad (4.12a)$$

sau:

$$\frac{i}{U} = \frac{A}{l}(u_+c_+z + u_-c_-x)F \quad (4.12b)$$

z și x sunt sarcinile ionice ale cationului, respectiv anionului, considerate în valoare absolută.

Conform legii lui Ohm, raportul i/U este inversul rezistenței electrice, deci conductanța celulei, L . Luând în considerare și relația (4.3), se obține următoarea formă a expresiei (4.12b):

$$\lambda = (c_+u_+z + c_-u_-x)F \quad (4.13)$$

Pe baza reacției de disociere ionică a electrolitului M_xA_z rezultă că $c_+ = xc_-$ iar $c_- = zc_+$ și deci:

$$\lambda = cxz(u_+ + u_-)F \quad (4.14)$$

Relația de mai sus arată că mărimea conductivității crește odată cu creșterea concentrației electrolitului. Această relație este valabilă numai până la un nivel de concentrație, la care încă se mai pot neglija interacțiunile reciproce între ionii din soluție. Totodată, relația (4.14) exprimă creșterea conductivității prin creșterea sarcinii și a mobilității ionilor rezultați prin disociere. Determinând conductivitatea unei soluții de electrolit de concentrație cunoscută, se poate determina, pe baza relației (4.14), suma mobilităților anionului și cationului care constituie electrolitul respectiv. Pentru a determina însă mobilitățile ionice individuale se apelează la alte metode, în acest sens dovedindu-se utilă definirea noțiunii de număr de transport, prezentată mai jos.

Pentru a putea compara proprietățile conductoare ale unor ioni diferiți este util să se definească o mărime care să nu mai depindă de concentrația electrolitului. Aceasta este denumită **conductivitate molară**, Λ , și se definește ca fiind:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{c}, \quad [\Lambda] = \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.15)$$

Conductivitatea ionică molară a unui ion "i", având sarcina ionică z_i (în valoare absolută) se corelează cu mobilitatea sa prin relația:

$$\Lambda_i = u_i z_i F \quad (4.16)$$

În Tabelul 4.2 sunt prezentate valori ale conductivității ionice molare pentru o serie de cationi și anioni în soluții apoase.

Dacă se divide conductivitatea molară a unui ion "i" (Λ_i) prin sarcina ionului (în valoare absolută), se obține mărimea numită **conductivitatea ionică echivalentă**, $\Lambda_{N,i}$.

Cu aceste noi notații relația (4.13) se rescrie:

$$\lambda = c_+ \Lambda_+ + c_- \Lambda_- \quad (4.17)$$

Comparând relațiile (4.14) și (4.15), se observă că, atunci când nu există interacțiuni între ionii din soluție, conductivitatea molară a unui electrolit se poate exprima ca sumă a contribuțiilor cationilor ($\Lambda_{M^{z+}}$) și anionilor ($\Lambda_{A^{x-}}$) formați prin disocierea electrolitului. Conductivitatea molară definită în aceste condiții ipotetice se numește **conductivitate molară la diluție infinită** (Λ_{∞}).

$$\Lambda_{\infty} = x\Lambda_{M^{z+}} + z\Lambda_{A^{x-}} \quad (4.18)$$

Această relație este cunoscută ca **legea migrării independente a ionilor**, și a fost formulată de Kohlrausch în anul 1876.

Tabelul 4.2: Conductivitatea ionică molară a unor ioni, la 25 °C, în mediu apos.

Ion	Λ_i , S·cm ² /mol	Ion	Λ_i , S·cm ² /mol
Ag ⁺	61,9	Br ⁻	78,14
Ba ²⁺	127,28	HCO ₃ ⁻	44,5
Ca ²⁺	119	CO ₃ ²⁻	138,6
Co ²⁺	106	Cl ⁻	76,35
Cu ²⁺	107,2	F ⁻	55,4
H ⁺	349,82	I ⁻	76,8
K ⁺	73,52	NO ₃ ⁻	71,42
Mg ²⁺	106,12	OH ⁻	198,6
NH ₄ ⁺	73,5	H ₂ PO ₄ ⁻	33
Na ⁺	50,11	SO ₄ ²⁻	160
Zn ²⁺	105,6	CH ₃ COO ⁻	40,9

Conductivitatea unei soluții, care conțin N specii ionice diferite, se exprimă astfel:

$$\lambda = \sum_{i=1}^{i=N} (c_i \Lambda_i) = \sum_{i=1}^{i=N} (c_i z_i \Lambda_{N,i}) \quad (4.19)$$

în care c_i și z_i reprezintă concentrația, respectiv sarcina ionului "i", în valoare absolută.

Legea migrării independente a ionilor este valabilă pentru soluții diluate (concentrația ionică totală sub 0,001 mol/l pentru electroliti cu raportul $x:z = 1:1$). Pentru soluții de electroliti mai concentrate nu mai este valabilă ipoteza simplificatoare privind migrarea independentă a ionilor, deoarece apar interacțiuni ale ionilor. În acest caz, conductivitatea molară se exprimă printr-o relație empirică de forma:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - a \cdot c^{1/2} \quad (4.20)$$

unde a este un parametru care depinde de natura electrolitului și a solventului iar c este concentrația analitică a soluției de electrolit. Mărimea Λ_{∞} se obține prin extrapolarea curbelor de corelație $\Lambda - c^{1/2}$ la diluție infinită ($c \rightarrow 0$).

Conductivitatea molară a unui ion individual nu este o mărime direct măsurabilă. Pentru a determina mobilitățile ionice individuale, trebuie să existe posibilitatea de a separa cele două componente ale curentului electric total, anume componenta datorată contribuției cationilor și componenta datorată contribuției anionilor. În acest sens, se definește **numărul de transport** (t_k) al unui ion, ca fiind ponderea cu care ionul respectiv contribuie la transportul electricității în soluție. Astfel, dacă se consideră un amestec de N specii ionice, fiecare în concentrație c_j (în mol/l) și cu sarcina ionică z_j , numărul de transport, t_k , al unui ion “k” este definit prin raportul:

$$t_k = \frac{i_k}{\sum_{j=1}^N i_j} \quad (4.21)$$

Folosind ca model relația (4.11a) pentru a exprima curentul datorat deplasării ionilor de tip “j”, contribuția la migrare a ionului “k” este dată de expresia:

$$t_k = \frac{z_k u_k c_k}{\sum_{j=1}^N z_j u_j c_j} = \frac{\Lambda_k c_k}{\sum_{j=1}^N \Lambda_j c_j} \quad (4.22)$$

Numărul de transport al unui ion depinde de concentrația acestuia (c_k) și de mobilitatea lui (u_k), dar și de concentrațiile și de mobilitățile tuturor celorlalți ioni din soluție. Numărul de transport se poate determina experimental pentru specii ionice individuale (de exemplu, prin metoda Hittorf), ceea ce permite calculul conductivităților ionice individuale la diverse concentrații. Prin extrapolarea curbei $\Lambda_k = f(c_k)$ la diluție infinită se determină conductivitatea ionică molară la diluție infinită a ionului respectiv.

Se poate observa din relația de mai sus că numărul de transport al unui ion poate fi redus la o valoare neglijabilă dacă ceilalți ioni din soluție sunt prezenți în concentrații mult mai mari. În acest fel, migrarea ionului respectiv este practic suprimată iar singurele modalități de transport posibile pentru un astfel de ion sunt difuziunea și convecția. Această proprietate se utilizează în metodele voltametrice de analiză, prezentate în Capitolul 6, pentru a simplifica relațiile între concentrația ionului determinat (analit) și intensitatea curentului electrolitic.

4.3. Determinarea experimentală a conductanței

Din secțiunea precedentă rezultă că valoarea conductanței depinde de concentrația și natura ionilor din soluție. Prin urmare, valoarea conductanței poate oferi informații asupra compoziției chimice a unei probe și este utilă pentru determinări analitice.

Pentru a exprima principiul metodei de măsurare a conductanței se reamintește faptul că o soluție diluată de electrolit se comportă cu o bună aproximație asemenea unui rezistor ohmic. Măsurarea rezistenței electrice a unei soluții de electrolit presupune imersarea în probă a doi electrozi identici, între care se aplică o diferență de potențial de la o sursă externă. Sub acțiunea câmpului electric se produce migrarea ionilor, dar dacă tensiunea este de tip continuu pot apare procese de electroliză care modifică compoziția ionică a soluției. De aceea, determinările conductometrice presupun aplicarea unei tensiuni alternative, măsurându-se numai componenta alternativă a curentului. Din punct de vedere practic apar o serie de probleme în măsurarea rezistenței electrolitului deoarece nu se poate neglija existența interfeței electrod/soluție, la nivelul căreia se înregistrează un curent de tip capacitiv. Interfața electrod/soluție se comportă ca un condensator, având o capacitate proprie (C) și o impedanță proprie, Z ($Z = 1/(\omega C)$, unde frecvența unghiulară este $\omega = 2\pi\nu$, ν fiind frecvența tensiunii alternative aplicate). Dacă frecvența semnalului alternativ este suficient de mare, impedanța condensatorului este mică în comparație cu rezistența de tip ohmic a celulei. În aceste condiții, celula conductometrică se poate considera ca fiind analogă cu un circuit electric conținând un rezistor de rezistență R , egală cu rezistența soluției, și un condensator de capacitate C , legat în serie cu rezistorul respectiv și care reprezintă capacitatea stratului dublu-electric la nivelul interfeței ambilor electrozi (Fig. 4.3).

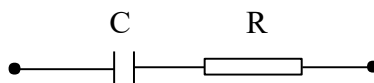


Fig. 4.3: Circuitul electric echivalent al unei celule conductometrice cu electrozi identici și suprafață de contact electrod/soluție mare, care operează în curent alternativ.

În practică se întâlnesc diferite modele constructive de celule conductometrice, câteva dintre acestea fiind prezentate în Fig. 4.4. Celulele conductometrice cu electrozii aflați în contact direct cu soluția (Fig. 4.4, (a1) - (a3)) pot avea doi, trei sau patru electrozi de platină, acoperiți cu un strat spongios de platină. Platinarea electrozilor se realizează cu scopul măririi suprafeței de contact cu soluția de electrolit. Modelul (a3) este utilizat pentru determinări conductometrice în flux de soluție. Tensiunea aplicată între electrozi este de tip alternativ, frecvența acesteia având valori din domeniul 50 – 5000 Hz.

Există, de asemenea, celule conductometrice care nu au în componență electrozi aflați în contact cu soluția, anume celule de tip inductiv (Fig. 4.4, (b)) și

celule de tip capacitiv (Fig. 4.4 (c)). Celula de tip inductiv constă dintr-un transformator ale cărui înfășurări sunt izolate, pentru a nu avea cuplaj magnetic între ele (T_1 și T_2 în Fig. 4.4 (b)). Dacă între cele două bobine se realizează un cuplaj printr-un tub izolator, umplut cu probă, atunci tensiunea indusă în cea de-a doua bobină a transformatorului va depinde atât de tensiunea din circuitul primar, cât și de conductanța probei care străbate celula. Frecvența tensiunii aplicate se situează în domeniul 50 - 500 Hz.

Celula de tip capacitiv conține doi electrozi sub forma unor inele, plăci sau spirale, situați în exteriorul celulei (Fig. 4.4 (c)). Metoda care operează în aceste condiții este denumită conductometrie de înaltă frecvență, deoarece frecvența tensiunii aplicate este de ordinul $10^6 - 10^8$ Hz. Astfel de celule sunt folosite îndeosebi pentru determinări în medii corozive. Celula capacitivă are un răspuns neliniar pe domenii largi de concentrație, ceea ce limitează aplicațiile sale practice. Se menționează utilizarea sa ca detector în cromatografia de ioni sau în electroforeza pe tub capilar (Capitolul 8).

Deoarece conductanța depinde de temperatură, determinările conductometrice trebuie efectuate la temperatură controlată.

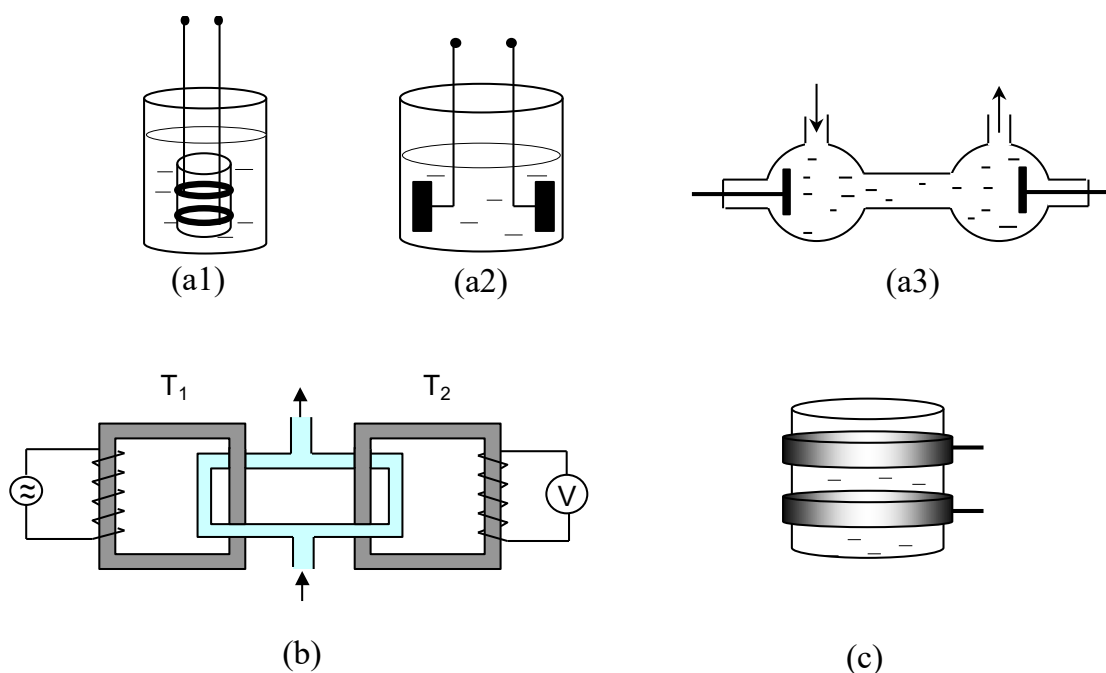


Fig. 4.4: Modele constructive de celule conductometrice: celule de imersie cu doi electrozi (a1) - (a2); celulă pentru analiza în flux (a3); celulă inductivă (b) și celulă capacitivă (c). Săgețile indică direcția de curgere a soluției.

Conductivitatea se determină pe baza relației (4.3), după determinarea experimentală a conductanței. Constanta celulei nu este accesibilă măsurărilor directe deoarece este dificil să se măsoare parametrii geometrici ai celulei (l și A), dar se poate determina pe baza relației (4.3) utilizând soluții standard, pentru care conductivitatea este cunoscută cu exactitate. Primele standarde de

conductivitate au fost propuse de Kohlrausch și constau în soluții de KCl cu concentrația (exprimată ca molaritate) exact cunoscută. Trebuie precizat faptul că IUPAC recomandă trei standarde primare de conductivitate, care sunt definite pe o scală de concentrații mai puțin utilizată, scala demal (D). Din motive de ordin practic, National Institute of Standards and Technology (NIST) recomandă adoptarea unor standarde primare ale căror concentrații să fie exprimate în mol/kg soluție. În Tabelul 4.3 sunt prezentate valori ale conductivității unor soluții standard primar de KCl la diferite temperaturi și, de asemenea, valorile conductivității pentru standardele propuse de Kohlrausch.

Tabelul 4.3: Valori ale conductivității pentru soluții de KCl ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) la diverse temperaturi.¹

Temperatura, °C	Concentrația KCl					
	0,01 mol/kg	0,1 mol/kg	1 mol/kg	0,01 mol/l	0,1 mol/l	1 mol/l
15	0,114145	1,0437	8,9900	0,1147	1,048	9,254
20	0,127303	1,1615	9,9170	0,1278	1,167	10,209
25	0,140823	1,2825	10,8620	0,1413	1,288	11,180

Metoda clasică de determinare a conductanței utilizează o punte de tip Wheatstone (Fig. 4.5). Determinarea unei rezistențe necunoscute cu ajutorul punții Wheatstone (Fig. 4.5 (a)) implică modificarea rezistenței variabile R_v până când galvanometrul G de pe ramura de circuit CD indică un curent nul. În aceste condiții rezistența necunoscută R_x se calculează prin relația: $R_x = R_1 R_2 / R_v$.

Pentru a utiliza puntea Wheatstone în determinări conductometrice, aceasta trebuie adaptată în forma prezentată în Fig. 4.5 (b). Astfel, sursa de tensiune continuă se înlocuiește cu o sursă de tensiune alternativă, iar locul galvanometrului G este luat de un detector de curent alternativ, marcat D, care poate fi un osciloscop sau un receptor telefonic sensibil. Circuitul include, pe lângă rezistența variabilă R_v , un condensator variabil C_v .

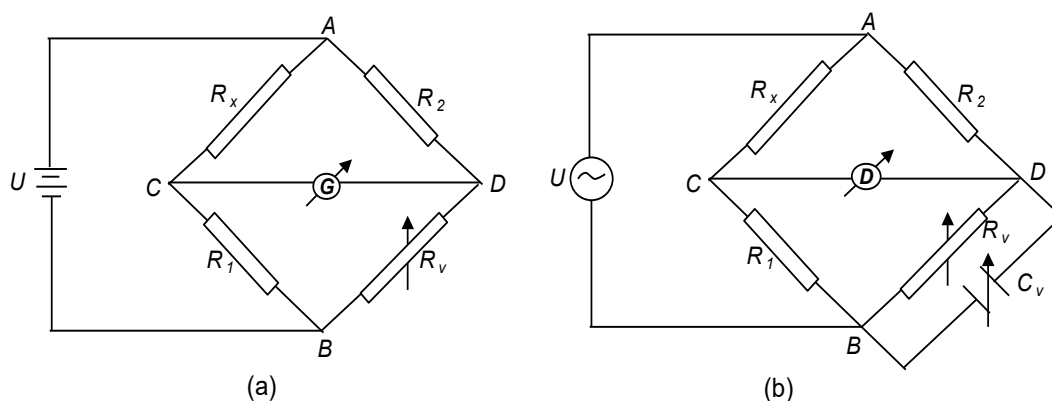


Fig. 4.5: Principiul constructiv al punții Wheatstone de determinare a rezistenței electrice în curent continuu (a) și în curent alternativ (b).

¹ *Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity*. NIST Special Publication 260-142, 2004 Ed.

O altă posibilitate de măsurare a conductanței unei soluții de electrolit presupune utilizarea unor instrumente de măsură specializate, numite conductometre. În prezent, s-a generalizat utilizarea conductometrelor în operații de rutină, determinările cu ajutorul punții Wheatstone fiind în mare măsură abandonate sau aplicate numai pentru măsurători de mare precizie.

4.4. Aplicații ale metodei conductometrice

4.4.1. Analiza conductometrică directă și controlul unor procese industriale

Determinarea concentrației unui analit prin măsurători conductometrice directe este limitată la probele care conțin un singur electrolit. Din acest punct de vedere, se poate afirma că metoda conductometrică are o selectivitate redusă în determinările analitice directe.

Astfel, dacă proba conține un electrolit tare M_xA_z , conductanța soluției se corelează cu concentrația electrolitului (c , în mol/l) prin relația:

$$L = 1000 \cdot \theta \cdot c \cdot (x\lambda_{M^{z+}} + z\lambda_{A^{x-}}) \quad (4.23)$$

Această relație de calcul se poate utiliza pentru determinări la concentrații mici, când se aplică legea migrării independente a ionilor. Așa cum s-a menționat în Secțiunea 4.2, la concentrații mari de electrolit, conductivitatea nu se mai corelează liniar cu concentrația. Cu toate acestea, pe domenii restrânse de concentrație se pot stabili funcții de etalonare liniare, pe baza cărora se pot efectua determinări de analit chiar la concentrații mari. Ca exemplu se menționează aplicarea metodei conductometrice pentru determinarea concentrației acidului sulfuric în soluții concentrate, de exemplu din domeniul 95,5 - 99,0%. Datorită acțiunii corozive a unor astfel de soluții, se utilizează îndeosebi celule în care electrozii nu intră în contact direct cu proba (celula de tip inductiv, de exemplu).

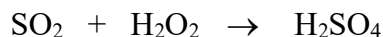
Lipsa de selectivitate se transformă într-un avantaj atunci când se urmărește măsurarea conținutului ionic total al unei probe, iar simplitatea excepțională a metodei a condus la numeroase aplicații practice importante, în special pentru controlul unor procese industriale sau al calității unor produse.

Astfel, prin metoda conductometrică se determină salinitatea apelor naturale, ca expresie a conținutului total de săruri dizolvate.

Una din aplicațiile importante ale metodei conductometrice ca metodă de control constă în determinarea purității apei, aceasta fiind, de altfel, metoda standard de evaluare a gradului de puritate a apei folosite în diverse aplicații industriale. De exemplu, prin determinări conductometrice se poate aprecia gradul de deionizare a apei industriale utilizate pentru generarea de aburi. În același fel se apreciază gradul de puritate a apei pure utilizate pentru producerea reactivilor chimici, în laboratoarele de analiză sau în industria componentelor electronice. Valoarea teoretică a conductivității apei de puritate mare, fără bioxid de carbon, este $0,055 \mu\text{S/cm}$ (rezistivitate $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$), în vreme ce apa pură, conținând bioxid de carbon atmosferic dizolvat, are o conductivitate mult mai

mare, din domeniul 0,8 - 1,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Puritatea apei de uz farmaceutic este un parametru deosebit de important, care poate fi controlat, de asemenea, prin determinări conductometrice efectuate în condiții de pH, temperatură și presiune a bioxidului de carbon perfect controlate.

De asemenea, metoda conductometrică poate fi aplicată pentru determinarea unor substanțe gazoase, cum ar fi SO_2 , CO_2 , NH_3 , HCl . Principiul metodei de determinare este următorul: gazul se barbotează într-o soluție având o compoziție chimică adecvată, astfel încât prin dizolvarea gazului să se modifice compoziția ionică a acesteia. Variația conductanței soluției se poate corela cu concentrația gazului. De exemplu, pentru determinarea conținutului de SO_2 dintr-un amestec de gaze, gazul se barbotează într-o soluție de perhidrol, în care se produce oxidarea bioxidului de sulf, cu formare de acid sulfuric:



Prin disocierea ionică a acidului sulfuric:



conductanța soluției de perhidrol crește, variația conductanței fiind dependentă de concentrația bioxidului de sulf.

O altă aplicație importantă este determinarea oxigenului dizolvat într-o soluție apoasă. Proba se trece printr-o coloană cu schimbători de ioni pentru a îndepărta speciile ionice prezente, apoi printr-o celulă conductometrică (celulă de referință) pentru a-i determina conductanța. După citirea conductanței inițiale, proba se trece prin coloana de reacție, unde oxigenul intră în reacție cu un reactiv anume, rezultând specii ionice care modifică conductanța probei. La ieșirea din coloană, proba se trece printr-o celulă conductometrică identică cu celula de referință, unde se măsoară noua valoare a conductanței. Creșterea conductanței se corelează cu conținutul de oxigen din probă. Reactivul din coloana de reacție poate fi monoxidul de azot, care reacționează cu oxigenul astfel:



sau reactanți solizi (Pb, Te) sub formă de pulbere, reacțiile chimice care au loc fiind:



Lipsa de selectivitate face ca metoda conductometrică să fie potrivită pentru detectarea ionilor după separarea lor prin cromatografie de schimb ionic. Metoda automată de analiză bazată pe acest principiu este cunoscută sub numele de **cromatografie ionică** și permite determinarea ionilor la concentrații extrem de mici.

4.4.2. Analiza conductometrică indirectă

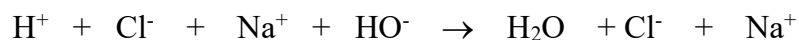
Determinările conductometrice indirecte (titrări conductometrice) sunt mult mai specifice decât cele directe, deoarece, prin alegerea adecvată a reactivului de titrare, se pot determina cu o bună precizie și acuratețe specii chimice individuale dintr-un amestec complex.

Curba de titrare se reprezintă grafic în forma $L = f(V_a)$ sau $\lambda = f(V_a)$ și trebuie să prezinte un punct de inflexiune ușor de identificat, care să coincidă cu punctul de echivalență al reacției de titrare. Variații importante în valoarea conductanței soluției în jurul punctului de echivalență se vor înregistra dacă reacția de titrare determină modificări semnificative în natura și conținutul ionic al probei. Se menționează în acest sens, ca adecvate determinărilor conductometrice, titrările acido-bazice, de precipitare și de complexare, deoarece aceste reacții sunt însoțite de formarea unor compuși care disociază ionic într-o măsură neglijabilă.

Curbele de titrare conductometrică prezintă, în general, două porțiuni liniare, care prin extrapolare, se intersectează într-un punct a cărui abscisă corespunde volumului de echivalență. În zona echivalenței curba prezintă o porțiune neliniară. Apariția acestei neliniarități se datorează faptului că, în acest domeniu, contribuția la valoarea conductanței a speciilor ionice rezultate din disocierea produsului de reacție are o contribuție relativ importantă la valoarea măsurată a semnalului analitic.

În continuare sunt prezentate în termeni calitativi curbele de titrare conductometrică acido-bazice și de precipitare.

Curba de titrare conductometrică a unui acid tare va fi ilustrată prin cazul particular al titrării acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu. Reacția de titrare se formulează astfel:



Conductanța inițială a probei de HCl se datorează ionilor H^+ și Cl^- . Pe măsură ce se adaugă reactivul de titrare, o parte din ionii H^+ se combină cu ionii HO^- , producând apa – un compus puțin disociat. Ionii H^+ sunt înlocuiți cu o cantitate echivalentă de ioni Na^+ , a căror mobilitate ionică este mult mai mică decât cea a ionilor H^+ (Tabelul 4.1), deci, până la echivalență, conductanța soluției scade. După punctul de echivalență, datorită excesului de reactiv de titrare, se înregistrează o creștere importantă a conductanței în special datorită contribuției ionilor HO^- , care au o mobilitate mare. Astfel, dacă luăm în considerare contribuțiile individuale ale fiecărei specii ionice implicate în reacția de titrare și considerăm aplicabilă legea migrării independente a ionilor, rezultă că forma curbei de titrare a unei probe de acid clorhidric cu o soluție de hidroxid de sodiu este cea din Fig. 4.6, curba 1.

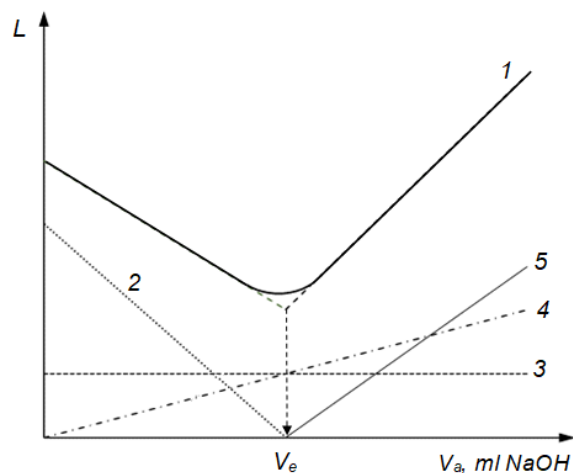


Fig. 4.6: Curba de titrare conductometrică a HCl cu NaOH (1) și contribuțiile individuale ale ionilor H^+ (2), Cl^- (3), Na^+ (4) și HO^- (5) la valoarea măsurată a conductanței soluției. S-a neglijat efectul diluării probei pe parcursul titrării.

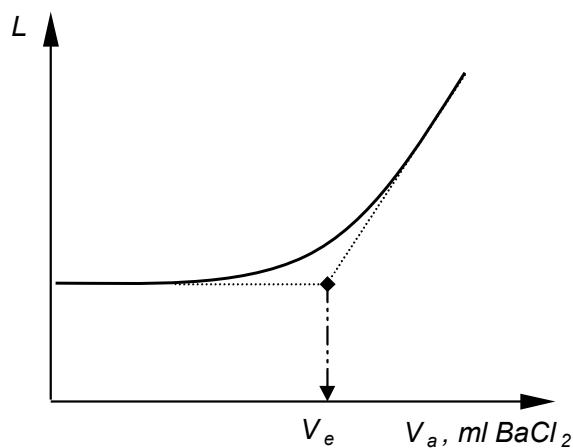
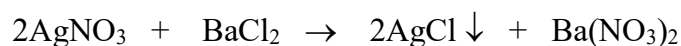


Fig. 4.7: Forma curbei de titrare la titrarea conductometrică a azotatului de argint cu clorură de bariu.

Curba de titrare în cazul unei reacții cu formare de produs insolubil se exemplifică pentru titrarea azotatului de argint cu clorură de bariu conform reacției:

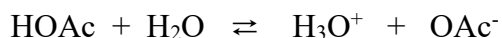


Se poate deduce ușor forma curbei de titrare pornind de la observația că unul dintre produșii de reacție este practic nedisociabil ($AgCl$) iar mobilitățile ionilor de Ag^+ și Ba^{2+} au valori apropiate (Tabelul 4.1). Alura curbei de titrare este prezentată în Fig. 4.7.

4.4.3. Aplicații în studiul echilibrilor chimice în soluții de electroliți

Metoda conductometrică își găsește numeroase aplicații și în cercetarea fundamentală, cum ar fi studiul unor reacții de complexare sau precipitare sau determinarea constantelor de disociere ale unor electroliți slabi, de natură organică sau anorganică. Ca exemplu, se prezintă determinarea conductometrică a constantei de disociere a unui acid slab.

Se consideră o soluție apoasă de acid acetic care, ca urmare a disocierii parțiale a acidului acetic, conține atât ioni acetat cât și acid acetic nedisociat. Echilibrul de disociere scris în forma:



este caracterizat prin constanta de echilibru K_a , numită constantă de aciditate:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad (4.24)$$

Conform definiției date de Arrhenius, gradul de disociere al unui electrolit aflat în soluție diluată reprezintă fracțiunea din numărul total de moli de electrolit care a disociat. Concentrațiile speciilor ionice din soluție se pot exprima în funcție de gradul de disociere, α , și de concentrația analitică a acidului acetic, c (în mol/m³):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OAc}^-] = \alpha c \quad (4.25)$$

$$[\text{HOAc}] = (1-\alpha)c \quad (4.26)$$

Conductivitatea măsurată pentru o probă de acid acetic se corelează cu concentrațiile speciilor care contribuie la conducția ionică, anume OAc^- și H_3O^+ , concentrații exprimate prin intermediul gradului de disociere α :

$$\lambda = \alpha \cdot c \cdot (A_{\text{OAc}^-} + A_{\text{H}^+}) \quad (4.27)$$

Pentru electroliții foarte slabi, disocierea ionică este atât de mică, încât se poate considera sistemul ca fiind în condiții de diluție infinită. Ca urmare, relația (4.27) devine:

$$\lambda = \alpha \cdot c \cdot A_\infty \quad (4.28)$$

Corelând această expresie cu relația (4.15) de definire a conductivității molare rezultă:

$$\alpha = \frac{A_c}{A_\infty} \quad (4.29)$$

în care mărimea A_c reprezintă conductivitatea molară a soluției de electrolit cu concentrația totală c .

Pe baza expresiilor (4.25) și (4.26) și cu ajutorul relației (4.29), expresia constantei de aciditate devine:

$$K_a = \frac{(\Lambda_c / \Lambda_\infty)^2 c}{1 - (\Lambda_c / \Lambda_\infty)} \quad (4.30)$$

Această expresie are formă asemănătoare relației cunoscute ca **legea diluției a lui Ostwald**.

Relația (4.30) se poate rearanja în forma expresiei:

$$\frac{I}{\Lambda_c} = \frac{c\Lambda_c}{K_a \Lambda_\infty^2} + \frac{I}{\Lambda_\infty} \quad (4.31)$$

care exprimă o corelație liniară între termenii I/Λ_c și $c\Lambda_c$. Parametrii drepte de corelație, (privită în forma $y = a + bx$), depind atât de constanta de aciditate cât și de conductivitatea molară la diluție infinită ($a = I/\Lambda_\infty$ și respectiv $b = I/(K_a \Lambda_\infty^2)$). Ca urmare, constanta de aciditate este dată de expresia $K_a = a^2/b$ și determinarea ei nu necesită cunoașterea prealabilă a conductivității molare la diluție infinită. Modelul de calcul prezentat mai sus permite calculul constantei de aciditate a acidului acetic cu o precizie de 1%, în limita concentrației acidului acetic de cel mult 0,03 mol/l. Existența unor interacțiuni electrostatice între ioni poate duce la formarea de perechi ionice, ceea ce introduce erori în determinarea gradului de disociere și implicit a constantei de aciditate.

Probleme

1. O soluție de KCl de concentrație 0,1 mol/l are conductivitatea $\lambda_{KCl} = 1,2896 \text{ S/m}$ iar rezistența electrică a celulei s-a măsurat ca fiind $R_{KCl} = 98,6 \text{ }\Omega$. Care este constanta celulei conductometrice?
Cunoscând că pentru o soluție de NaCl 0,200 mol/l s-a măsurat în aceeași celulă conductometrică rezistența electrică $R_{NaCl} = 56,6 \text{ }\Omega$, să se determine conductivitatea și conductivitatea molară a soluției de NaCl.
 2. Rezistența electrică a unei soluții saturate de AgCl este 50 Ω . Rezistența electrică a apei distilate (măsurată în absența AgCl) este 100 Ω . Constanta celulei conductometrice determinată în aceleași condiții experimentale este 50 m. Calculați produsul de solubilitate al AgCl, cunoscând conductivitățile molare ionice pentru Ag^+ ($6,195 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) și respectiv pentru Cl^- ($7,150 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$).
-

Bibliografie

1. Florinel-Gabriel Bănică, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2012, Cap. 17, secțiunile 17.7.1 și 17.7.2.
2. C. A. Vincent, *J. Chem. Educ.*, **53** (1976) 490.
3. D. G. Davis, *Conductometric Titrations*, în C. L. Wilson, D. W. Wilson (coord.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. IIA, Elsevier, Amsterdam, 1964, p. 174-214.
4. E. Pungor, *Oscillometry and Conductometry*, Pergamon Press, Oxford, 1965.
5. J. Holler, C. G. Enke, *Conductivity and Conductometry*, în P. T. Kissinger, W. E. Heineman (coord.), *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1996, p. 237.
6. J. Weiss, *Ion Chromatography*, VCH, Weinheim, 1995.

CAPITOLUL 5

METODE POTENȚIOMETRICE DE ANALIZĂ

Metodele potențimetrice de analiză sunt metode electrochimice bazate pe determinarea tensiunii electromotoare a unei celule electrochimice aflate în condiții de echilibru, adică la o valoare practic nulă a curentului electric prin celulă. Aceste metode au numeroase aplicații atât în determinări directe cât și în determinări indirecte (titrări potențimetrice).

5.1. Celula electrochimică pentru determinări potențimetrice

Celula electrochimică tipică, utilizată în determinările potențimetrice (Fig. 5.1 (a)), se reprezintă schematic astfel:

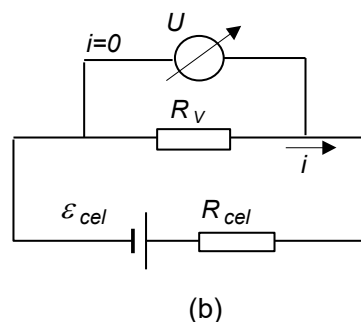
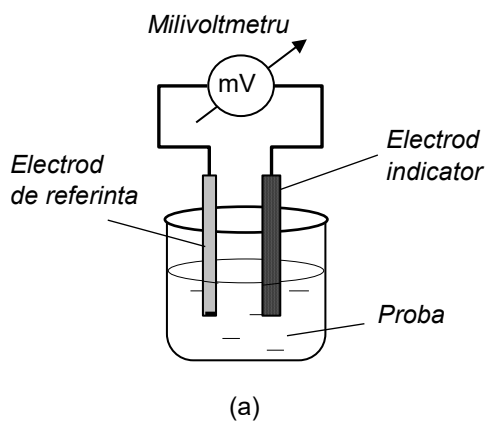
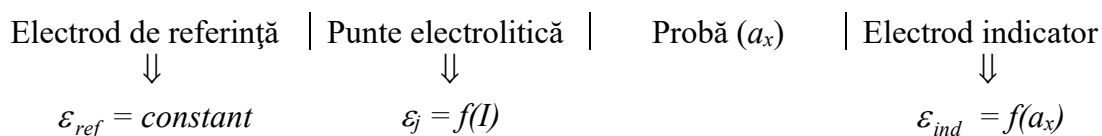


Fig. 5.1: (a)Instalația experimentală pentru determinări potențiometrice.
(b)Circuitul electric echivalent al instalației pentru determinarea T.E.M.

Electrodul indicator se află în contact cu proba de analizat iar potențialul său, ε_{ind} , depinde de activitatea analitului, a_x . În secțiunile care urmează, se vor prezenta diferite tipuri și modele de electrozi indicatori, care au fost grupați în două categorii principale: electrozi indicatori metalici și electrozi indicatori cu membrană. Vor fi prezentați, de asemenea, senzorii potențiometrici pentru gaze și senzorii cu membrană biocatalitică.

Electrodul de referință este electrodul al cărui potențial (ε_{ref}) este cunoscut iar valoarea lui rămâne neschimbată în timpul determinărilor, fără a fi influențată de analit sau de alți ioni din compoziția probei. Convențional, electrodul de referință utilizat în determinările potențiometrice are rolul de anod. În Capitolul 3 a fost prezentat electrodul-standard de hidrogen ca electrod de referință primar. Așa cum s-a precizat deja, un astfel de electrod prezintă o serie de inconveniente de natură practică, ceea ce a determinat realizarea unor electrozi de referință mult mai avantajoși din acest punct de vedere. Acești electrozi, numiți electrozi de referință secundari, sunt prezentați în acest capitol.

Puntea electrolitică previne contaminarea reciprocă a soluției interne a electrodului de referință și a soluției de analizat. La nivelul acesteia apare potențialul de joncțiune, ε_j , care reprezintă de fapt diferența dintre potențialele de joncțiune formate la fiecare capăt al punții electrolitice. Dacă puntea electrolitică este absentă, atunci soluția studiată se află în contact direct cu soluția semicelulei de referință și potențialul de joncțiune apare doar în această zonă. Potențialul de joncțiune depinde de tăria ionică a soluției (I), ceea ce poate conduce la erori semnificative dacă nu se menține sub control această mărime. În continuare, prezentarea se bazează pe ipoteza că potențialul de joncțiune are o valoare constantă în timpul determinărilor.

Tensiunea electromotoare (T.E.M.) a celulei electrochimice este dată de ecuația:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} + \varepsilon_j \quad (5.1)$$

În expresia de mai sus, singura mărime variabilă și dependentă de activitatea analitului este ε_{ind} . Aceasta este egală cu produsul dintre concentrația analitică și coeficientul de activitate. Dacă tăria ionică se menține constantă, coeficientul de activitate va avea o valoare constantă și valorile T.E.M. vor putea fi utilizate pentru calculul direct al concentrației, cu ajutorul unei funcții de etalonare.

Din punct de vedere electric, instalația pentru măsurarea T.E.M. poate fi reprezentată prin schema echivalentă din Fig. 5.1 (b), compusă din rezistența proprie a instrumentului (R_v , denumită și impedență internă), la care se conectează în paralel un voltmetru ideal cu rezistența proprie infinită, astfel încât intensitatea curentului prin instrument este nulă. Circuitul mai cuprinde o sursă de tensiune ideală, având tensiunea egală cu cea a celulei (ε_{cel}) și un rezistor

(R_{cel}) cu rezistența electrică egală cu rezistența celulei. Tensiunea indicată (U) este egală cu căderea de tensiune pe rezistorul R_v :

$$U = iR_v = R_v \frac{\mathcal{E}_{cel}}{R_v + R_{cel}} = \frac{\mathcal{E}_{cel}}{1 + \frac{R_{cel}}{R_v}} \quad (5.2)$$

Dacă $R_v \gg R_{cel}$, U reprezintă o foarte bună aproximație a T.E.M., \mathcal{E}_{cel} . De aceea, în potențiometrie se utilizează ca instrumente de măsură milivoltmetre electronice cu rezistență proprie de minimum 10 M Ω . Această condiție este critică atunci când se folosesc electrozi cu membrană, care au o rezistență electrică foarte mare.

Metoda compensării, utilizată în mod tradițional pentru măsurarea T.E.M. are, în prezent, aplicații extrem de restrânse.

5.2. Electrozi indicatori metalici

Electrozii indicatori metalici au la bază procese de electrod cu transfer de electroni și se clasifică în electrozi de tip metal - ion și electrozi redox (electrozi metalici propriu-ziși).

O semicelulă (sau electrod) de tipul metal - ion se caracterizează prin aceea că metalul din care este format electrodul constituie forma redusă a cuplului redox studiat (M^{z+}/M). Metalul nu este, așadar, inert din punct de vedere chimic. Dimpotrivă, metalul respectiv participă la reacția electrochimică formulată mai jos:



Ionul metalic M^{z+} poate participa la o serie de reacții chimice în soluție, ceea ce determină modificarea potențialului de electrod în concordanță cu efectele acestora asupra ionului M^{z+} . În funcție de natura reacțiilor chimice cuplate cu procesul de electrod, electrozii indicatori de tipul metal-ion au fost clasificați în electrozi de tipul I, II sau III.

În cazul electrozilor redox, metalul din care este confecționat electrodul este inert din punct de vedere chimic. Reacția cu transfer de electroni constă în oxidarea sau reducerea unei specii chimice în stare dizolvată iar electrodul nu suferă o transformare chimică ci are numai rolul de suport al electronilor.

5.2.1. Electrozi metal - ion de tipul I

Ceea ce este caracteristic electrodului de tipul I este faptul că ionul metalic nu participă la nici o altă reacție chimică în afara reacției de electrod. Expresia ecuației lui Nernst pentru cuplul redox M^{z+}/M este:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{M^{z+}/M}^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (5.3)$$

în care $a_{M^{z+}}$ este activitatea ionului M^{z+} ($a_{M^{z+}} = f_{M^{z+}}[M^{z+}]$).

Dacă se separă termenul logaritmice care conține coeficientul de activitate și se notează $pM = -\log[M^{z+}]$, expresia ecuației lui Nernst la 25 °C devine:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{z+}/M}^f - \frac{0,0592}{z} pM \quad (5.4a)$$

în care $\varepsilon_{M^{z+}/M}^f$ este potențialul formal. Această relație este funcția de etalonare a unui electrod de tipul I în condițiile în care tăria ionică a soluției este menținută la o valoare constantă.

Reprezentarea grafică a funcției de etalonare în forma $\varepsilon = f(pM)$ este o dreaptă a cărei ecuație se formulează astfel: $\varepsilon = \varepsilon_0 + S \cdot pM$. Parametrii caracteristici dreptei de etalonare sunt panta, S , și ordonata la origine, ε_0 . Panta reprezintă sensibilitatea sau răspunsul electrodului. Valoarea sa teoretică este, conform relației (5.4), egală cu $-0,0592/z$ V per unitate pM (la 25 °C). Uneori, panta reală este mai mică decât cea teoretică. Atunci când panta dreptei $\varepsilon = f(pM)$ este în concordanță cu relația lui Nernst (rel. (5.4a)) electrodul are răspuns nernstian. Ordonata la origine reprezintă potențialul formal $\varepsilon_{M^{z+}/M}^f$.

Cei mai utilizați electrozi metalici de tipul I sunt electrozii $Ag|Ag^+$, $Hg|Hg_2^{2+}$, $Hg|Hg^{2+}$ și $Cu|Cu^{2+}$, deoarece răspunsul lor este riguros nernstian și reproductibil. Funcționarea electrozilor de tipul I conform funcției de etalonare descrise mai sus este deseori perturbată datorită unor reacții secundare, a unor defecte în structura cristalină a metalului sau a prezenței unui film de oxid la suprafața metalului. Preîntâmpinarea unor reacții secundare la suprafața electrozilor metalici se face prin realizarea de electrozi micști sub forma amestecului de două metale. Un exemplu în acest sens este electrodul $(Zn + Cd)|Zn^{2+}$, care funcționează cu răspuns nernstian pentru determinarea Zn^{2+} și care este mult mai stabil decât electrodul $Zn|Zn^{2+}$.

Se pot realiza electrozi indicatori pentru metale tranziționale sau pentru metalele alcaline prin dizolvarea metalului respectiv în mercur, cu formare de amalgam.

În astfel de cazuri, reacția de electrod se formulează astfel:



Ecuația lui Nernst pentru un electrod de amalgam include activitatea metalului dizolvat în mercur ($a_{M(Hg)}$) iar potențialul standard are o valoare specifică, diferită de cea a cuplului redox ion metalic-metal solid:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{z+}/M(Hg)}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}} \quad (5.4b)$$

5.2.2. Electrozi metal - ion de tipul II

În cazul unui electrod metalic de tipul II, ionul metalic (reprezentând forma oxidată a cuplului redox M^{z+}/M) participă simultan la o reacție chimică cu formarea unui compus greu solubil sau a unei combinații complexe foarte stabile (MX_n^{z-n}). Concentrația anionului X^- poate fi modificată în mod controlat și independent, prin adaosul unor săruri solubile conținând acest anion, ceea ce determină modificarea corespunzătoare a potențialului de electrod.

Ca exemple de electrozi de tipul II se pot menționa următorii: $Ag|AgCl|Cl^-$; $Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-$; $Hg|Hg_2SO_4|SO_4^{2-}$; $Hg|HgY^{2-}, Y^{4-}$, unde Y^{4-} este anionul derivat de la EDTA. Primele trei exemple ilustrează electrozii cu răspuns pentru un anion cu care cationul metalic formează un **compus greu solubil**. Ultimul exemplu reprezintă electrozii al căror potențial depinde de concentrația unui ligand, care formează cu ionul metalic o **combinație complexă solubilă**. În continuare, se va deduce funcția de etalonare pentru o serie de electrozi metal - ion de tipul II.

a) Electrodul de $Ag|AgCl|Cl^-$

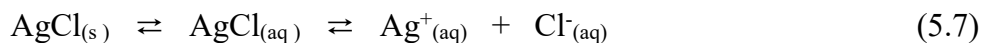
Electrodul de argint-clorură de argint constă dintr-un fir de argint imersat într-o soluție saturată cu clorură de argint (compus greu solubil, având produsul de solubilitate $K_s = 1,7 \cdot 10^{-10}$ la $25^\circ C$). Soluția conține, de asemenea, o clorură ușor solubilă. Cantitatea de ioni Cl^- provenită din disocierea clorurii de argint este neglijabilă în comparație cu cea provenită din disocierea clorurii solubile. Ionul Ag^+ din soluție participă la următoarea reacție cu schimb de electroni:



Conform ecuației lui Nernst, potențialul de electrod al cuplului redox Ag/Ag^+ la $25^\circ C$ este:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^f + 0,0592 \log [Ag^+] \quad (5.6)$$

În afara reacției (5.5), în sistem are loc reacția de disociere a clorurii de argint, aflate în stare solidă:



În condiții de echilibru, concentrațiile ionilor rezultați din disocierea clorurii de argint sunt corelate prin expresia produsului de solubilitate $K_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$, care are o valoare constantă la o temperatură anumită. Rezultă că se poate modifica concentrația ionilor de argint prin schimbarea concentrației ionilor Cl^- , conform relației:

$$[Ag^+] = K_s / [Cl^-] \quad (5.8)$$

Dacă aceasta se substituie în ecuația (5.6) rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^f + 0,0592 \log K_s - 0,0592 \log [Cl^-]$$

sau

$$\varepsilon = \varepsilon_{AgCl/Ag}^f - 0,0592 \log [Cl^-] \quad (5.9)$$

S-a notat prin $\varepsilon_{AgCl/Ag}^f$ potențialul formal al cuplului redox AgCl/Ag:

$$\varepsilon_{AgCl/Ag}^f = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^f + 0,0592 \log K_s \quad (5.10)$$

Relația (5.9) poate fi scrisă și în forma $\varepsilon = f(pCl)$, unde $pCl = -\log [Cl^-]$:

$$\varepsilon = \varepsilon_{AgCl/Ag}^f + 0,0592 pCl \quad (5.11)$$

Rezultă că potențialul unui electrod de tipul II este o funcție liniară de logaritmul concentrației anionului X^- , care participă la formarea compusului greu solubil MX. Potențialul electrodului variază cu 0,0592 V atunci când concentrația anionului se modifică de 10 ori (ceea ce înseamnă că logaritmul concentrației variază cu o unitate). Această corelație stă la baza determinării analitice a anionului X^- cu ajutorul electrodului de tipul II corespunzător.

În mod similar, se poate descrie și funcționarea electrozilor de Ag cu răspuns pentru anionii Br^- , I^- , S^{2-} , RS^- , SCN^- .

b) Electrodul de Hg | Hg₂Cl₂ | Cl⁻

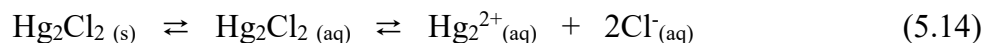
Un astfel de electrod constă dintr-un amestec de mercur și clorură mercurică solidă, în contact cu soluția unei cloruri. Reacția de electrod corespunzătoare este:



iar ecuația lui Nernst, care descrie potențialul de electrod, este de forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Hg_2^{2+}/Hg}^f + \frac{RT}{2F} \ln [Hg_2^{2+}] \quad (5.13)$$

Soluția este saturată cu calomel (Hg₂Cl₂), care disociază conform reacției:



Concentrațiile de echilibru îndeplinesc condiția $K_s = [Hg_2^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$. Ca urmare, rezultă următoarea expresie a potențialului electrodului de calomel la 25°C:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Hg_2Cl_2/Hg}^f - 0,0592 \log [Cl^-] \quad (5.15)$$

unde s-a notat prin $\varepsilon_{Hg_2Cl_2/Hg}^f$ expresia:

$$\varepsilon_{Hg_2Cl_2/Hg}^f = \varepsilon_{Hg_2^{2+}/Hg}^f + 0,0296 \log K_s \quad (5.16)$$

Răspunsul acestui electrod este nernstian în raport cu concentrația anionului Cl^- , sensibilitatea determinărilor fiind 0,0592 V/unitate pCl (la 25°C).

c) Electrodul de mercur/complexonat mercuric

Structura unei astfel de semicelule se simbolizează astfel:



Y^{4-} reprezintă anionul acidului etilendiaminotetraacetic (EDTA), cunoscut pentru aplicațiile sale analitice în titrările complexonometrice. Acesta formează cu ionul mercuric o combinație complexă extrem de stabilă, cu constanta de stabilitate $\beta_{HgY^{2-}} = 6,3 \cdot 10^{21}$. Reacția de electrod decurge astfel:



iar potențialul de electrod este, conform ecuației lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Hg^{2+}/Hg}^f + \frac{RT}{2F} \log [Hg^{2+}] \quad (5.18)$$

Dacă în soluția conținând ionul Y^{4-} se află o cantitate relativ mică de ioni Hg^{2+} , se formează combinația complexă HgY^{2-} , conform reacției:



Constanta de stabilitate a complexului este definită astfel:

$$\beta_{HgY^{2-}} = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} \quad (5.20)$$

Se explicitează concentrația ionului Hg^{2+} din relația (5.20) și se substituie în (5.18). Rezultă astfel următoarea expresie, valabilă la temperatura de 25°C:

$$\varepsilon = \varepsilon_{HgY^{2-}/Hg}^f - \frac{0,0592}{2} \log [Y^{4-}] \quad (5.21)$$

unde:

$$\varepsilon_{HgY^{2-}/Hg}^f = \varepsilon_{Hg^{2+}/Hg}^f - \frac{0,0592}{2} \log \beta_{HgY^{2-}} + \frac{0,0592}{2} \log [HgY^{2-}] \quad (5.22)$$

Datorită valorii foarte mari a constantei de stabilitate, concentrația complexului HgY^{2-} este mult mai mare decât cele ale ionilor Hg^{2+} și Y^{4-} liberi. Ca urmare, ultimul termen din relația (5.22) variază în mod neglijabil când

concentrația ligandului Y^{4-} variază între anumite limite iar potențialul formal, definit de relația (5.22) este, cu o bună aproximație, constant. Rezultă că potențialul de electrod depinde numai de concentrația ligandului Y^{4-} . Expresia (5.21) se poate scrie și în forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{HgY^{2-}/Hg}^f + 0,0296 pY \quad (5.23)$$

unde $pY = -\log[Y^{4-}]$. Relația (5.23) reprezintă funcția analitică care descrie funcționarea electrodului indicator al ionului Y^{4-} de tipul $Hg_{(l)} | HgY^{2-}, Y^{4-}$. Panta drepte de calibrare în forma $\varepsilon = f(pY)$ este de 0,0296 V/unitate pY , la 25°C (Fig. 5.2).

Un electrod de acest tip poate fi utilizat pentru a urmări variația concentrației EDTA în cursul determinărilor de ioni metalici prin titrare complexonometrică. În mod asemănător se pot concepe electrozi indicatori pentru alți liganzi.

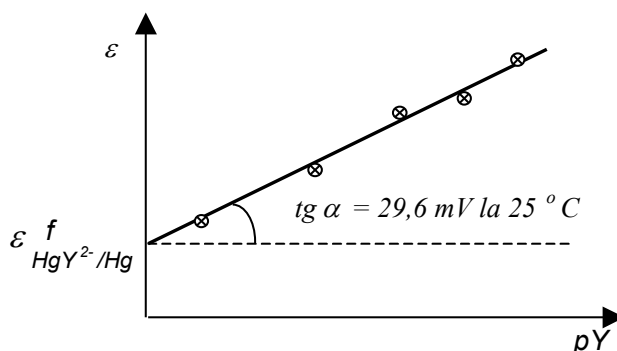


Fig. 5.2: Dreapta de calibrare pentru un electrod indicator al ligandului Y^{4-} ($tg \alpha = \Delta\varepsilon / \Delta pY$).

d) Electrozi de tipul II ca electrozi de referință

După cum s-a menționat în Secțiunea 3.3.2, electrodul-standard de hidrogen este electrodul de referință primar, adoptat în mod convențional pentru a defini originea scalei potențialelor de electrod. Datorită unor dificultăți de ordin practic, utilizarea acestui electrod este limitată, fiind preferați electrozii de referință secundari, realizați pe baza unor electrozi metal-ion de tipul II.

Cei mai utilizați electrozi de referință secundari sunt electrozii de argint/clorură de argint ($Ag | AgCl | KCl(c)$) și electrodul de calomel ($Hg | Hg_2Cl_2 | KCl(c)$). Potențialul unui electrod de acest tip este determinat de concentrația anionului Cl^- dar este, totodată, dependent de temperatură (Tabelul 5.1).

Electrodul de calomel (Fig. 5.3 (a)) constă dintr-un tub de sticlă sau material plastic, cu lungime de 5 – 15 cm și diametrul de 0,5 – 1 cm, în care se află soluția de KCl. În interior se află un alt tub, umplut cu o pastă compusă din Hg, Hg_2Cl_2 și KCl, care comunică cu soluția de KCl printr-un mic orificiu.

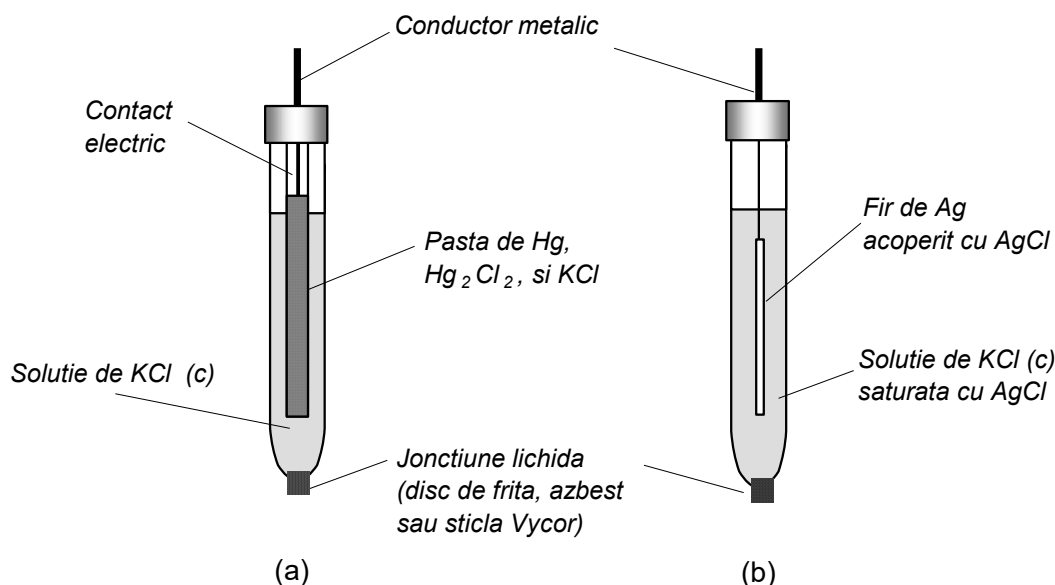


Fig. 5.3: Electrozi de referință secundari: (a) electrodul de calomel; (b) electrodul de argint/clorură de argint.

Contactul între soluția internă și soluția studiată se realizează printr-o joncțiune lichidă.

Joncțiunea poate fi un disc din material poros, un fir de azbest sau poate fi constituită din contactul a două suprafețe de sticlă rugoasă (șlif). Dacă este necesar, se poate evita contactul probei cu soluția internă de KCl, prin utilizarea unui electrod de referință cu joncțiune dublă. Acesta cuprinde o punte electrolitică compusă din săruri care nu interacționează cu componenții probei.

Electrodul de calomel saturat (ECS) este frecvent folosit în aplicații practice. Utilizarea acestui electrod trebuie să se facă cu precauțiune atunci când temperatura probelor poate suferi variații mari în timp, deoarece are un coeficient de variație cu temperatura mare, timpul de răspuns la variațiile de temperatură este mare și nu se poate utiliza la temperaturi mai mari de 60°C datorită descompunerii chimice a calomelului.

Tabelul 5.1: Valori ale potențialelor electrozilor $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}(\text{sat})$ și $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}(c)$, exprimate în volți față de ESH.

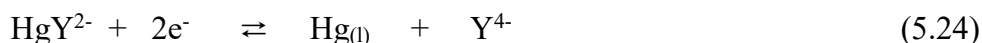
Temperatura, °C	$\text{Ag} \text{AgCl} \text{KCl}(\text{sat})$	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{KCl}(c)$		
		$c = 0,1 \text{ mol/l}$	$c = 3,5 \text{ mol/l}$	sol. KCl saturată
15	0,209	0,3362	0,254	0,2511
20	0,204	0,3359	0,252	0,2479
25	0,199	0,3356	0,250	0,2444
30	0,194	0,3351	0,248	0,2411

Electrodul de referință argint/clorură de argint (Fig. 5.3 (b)) se aseamănă, din punct de vedere constructiv, cu electrodul de calomel. Are avantajul că se poate prepara cu ușurință și funcționează normal chiar și la temperaturi mai mari de 70°C. Utilizarea sa trebuie să se facă cu precauțiune atunci când proba conține unele componente (de exemplu proteine) care pot reacționa cu ionii de argint în zona joncțiunii lichide, ceea ce conduce la blocarea acesteia.

5.2.3. Electrozi metal - ion de tipul III

Un electrod indicator metal - ion de tipul III este format dintr-un metal (M) în contact cu soluția unui ligand care formează un complex foarte stabil cu ionul M^{z+} . Soluția conține încă un cation, capabil de a fi complexat de același ligand. Dacă se îndeplinesc anumite condiții, potențialul de electrod va fi determinat de concentrația celui de-al doilea ion metalic.

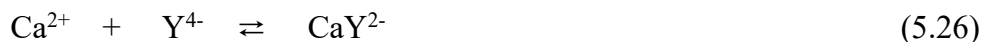
Pentru exemplificare, se consideră un electrod de mercur aflat într-o soluție care conține complexul HgY^{2-} . Pentru cuplul redox $HgY^{2-} / Hg_{(l)}$ se formulează reacția:



Expresia potențialului de electrod, dedusă conform Secțiunii 5.2.2 c), este:

$$\varepsilon = \varepsilon_{HgY^{2-} / Hg}^f + \frac{0,0592}{2} pY \quad (5.25)$$

Dacă soluția conține și ionul Ca^{2+} , acesta va reacționa, la rândul său, cu ligandul, conform reacției (5.26):



Constanta de echilibru a acestei reacții este definită prin relația (5.27):

$$\beta_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} \quad (5.27)$$

Datorită reacției (5.26), concentrația ligandului liber scade iar potențialul electrodului de mercur se modifică în mod corespunzător. Expresia matematică a acestui efect se obține dacă, în ecuația (5.25), se substituie concentrația speciei $[Y^{4-}]$ prin expresia dedusă din (5.27). Rezultă astfel:

$$\varepsilon = k - \frac{0,0592}{2} pCa \quad (5.28)$$

unde s-a notat cu k mărimea:

$$k = \varepsilon_{HgY^{2-} / Hg}^f - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[CaY^{2-}]}{\beta_{CaY^{2-}}}$$

Pentru a se păstra constantă mărimea k , se adaugă complexonat de calciu soluțiilor etalon și probelor, astfel încât să se îndeplinească condiția $[CaY^{2-}] = const.$

După cum se observă din relația (5.28), electrodul de tipul III poate funcționa ca electrod indicator pentru ionul Ca^{2+} sau orice alt cation care formează cu ligandul Y^{4-} complecși mai puțin stabili decât HgY^{2-} .

5.2.4. Electrozi redox

5.2.4.1. Potențialul de electrod pentru un electrod redox

Un electrod metalic confecționat dintr-un material conductor inert (Au, Pt, Pd, C) poate funcționa ca electrod indicator, al cărui potențial se corelează cu concentrațiile speciilor solubile, implicate în reacția electrochimică. Astfel, potențialul unui electrod de platină, aflat într-o soluție conținând cuplul redox Ox/Red în stare de echilibru, se corelează cu concentrațiile acestor două specii prin intermediul ecuației lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (5.29)$$

în care n este numărul electronilor transferați între speciile Ox și Red. Acest electrod se simbolizează Pt | Ox, Red iar potențialul corespunzător se numește **potențial redox**. Relația (5.29) se aplică numai în cazul cuplurilor redox cu caracter reversibil.

Electrodul este inert din punct de vedere chimic, adică nu participă la reacția redox, având numai rolul de suport al electronilor transferați în cursul reacției redox. Dacă tăria ionică a soluției este menținută la o valoare constantă pe parcursul determinărilor, relația (5.29) se transpune în forma:

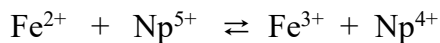
$$\varepsilon = \varepsilon_{Ox/Red}^f + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (5.30)$$

Se observă că potențialul unui astfel de electrod depinde de raportul concentrațiilor speciilor Ox și Red. Ca urmare, electrodul redox nu permite determinarea directă a concentrațiilor individuale. Electrozii de acest tip își găsesc însă numeroase aplicații în determinări indirecte (titrările redox), în care reacția de titrare implică participarea a două cupluri redox:



În cazul cuplurilor redox pentru care interconversia Ox/Red și Red/Ox se produce cu viteză mică, ecuația lui Nernst nu mai descrie corect potențialul electrodului respectiv. O astfel de comportare se întâlnește în cazul cuplului Np^{5+}/Np^{4+} , al centrilor redox din molecule organice sau al cuplurilor redox din medii biologice, cum sunt, de exemplu, metaloproteinele. Determinarea potențialului redox standard pentru astfel de cupluri nu se poate face direct ci se recurge la **metoda mediatorului redox**. Această metodă presupune introducerea

în soluție a unui al doilea cuplu redox, având comportare reversibilă (de exemplu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) și denumit mediator. Pentru cazul particular al cuplului redox $\text{Np}^{5+}/\text{Np}^{4+}$, reacția care are loc în prezența mediatorului $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ este:



După atingerea echilibrului chimic (la un interval de timp de ordinul minutelor sau orelor), potențialul unui electrod metalic inert imersat în această soluție va fi în conformitate cu ecuația lui Nernst, formulată în raport cu cuplul redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$\mathcal{E}_{eq} = \mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^f + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (5.32)$$

Deoarece sistemul în ansamblu este în echilibru, concentrațiile formelor Np^{5+} și Np^{4+} sunt, de asemenea, în concordanță cu ecuația lui Nernst:

$$\mathcal{E}_{eq} = \mathcal{E}_{\text{Np}^{5+}/\text{Np}^{4+}}^f + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Np}^{5+}]}{[\text{Np}^{4+}]} \quad (5.33)$$

În aceste condiții, se determină gradul de transformare a speciei Fe^{2+} printr-o metodă diferită (de exemplu prin metoda spectrofotometrică). Pe baza stoechiometriei reacției redox de mai sus, se determină concentrațiile la echilibru ale speciilor Fe^{3+} , Np^{5+} și Np^{4+} . În final, cu ajutorul relațiilor (5.32) și (5.33) se poate calcula potențialul formal al cuplului $\text{Np}^{5+}/\text{Np}^{4+}$ ($\mathcal{E}_{\text{Np}^{5+}/\text{Np}^{4+}}^f$):

$$\mathcal{E}_{\text{Np}^{5+}/\text{Np}^{4+}}^f = \mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^f + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Np}^{4+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Np}^{5+}]} \quad (5.34)$$

Potențialul redox reprezintă un indicator de calitate pentru aprecierea stării apei potabile sau a gradului de poluare al apelor naturale, reflectând proprietățile oxido-reducătoare ale mediului respectiv. De asemenea, potențialul redox este un important parametru de proces în diverse aplicații industriale, ca, de exemplu, tratarea apelor reziduale, realizarea de acoperiri galvanice sau în biotehnologie.

Pentru a determina potențialul redox al unei soluții se utilizează o celulă electrochimică constituită dintr-un electrod de referință și un electrod indicator (realizat dintr-un metal inert, Au sau Pt). De asemenea, în celulă se include un senzor de temperatură iar T.E.M. se măsoară cu un milivoltmetru cu impedanța de intrare mare. Datorită aplicațiilor practice ale acestui tip de măsurători, s-au realizat celule electrochimice care includ și un senzor de temperatură.

Etalonarea celulei electrochimice se realizează cu ajutorul unor soluții standard, al căror potențial redox este cunoscut cu exactitate, cum sunt soluțiile tampon saturate cu chinhidronă. Potențialul redox al unor astfel de soluții este determinat de pH (482 mV la pH 4; 285 mV, la pH 7 și 25 °C)

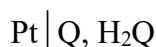
5.2.4.2. Electrozi redox pentru determinarea pH-ului

Atunci când un sistem redox implică participarea ionilor hidroniu, potențialul redox al cuplului respectiv va depinde de pH iar determinarea potențialului redox permite măsurarea pH-ului. Acest fapt este ilustrat în continuare prin două exemple consacrate, care evidențiază posibilitatea de a determina activitatea ionului H_3O^+ cu ajutorul electrozilor metalici pentru sisteme redox: electrodul de hidrogen și electrodul de chinhidronă.

Electrodul de chinhidronă constă dintr-un fir de platină sau aur imersat într-o soluție saturată cu chinhidronă (amestec echimolecular de chinonă (Q) și hidrochinonă (H_2Q)). La dizolvare se stabilesc următoarele echilibre:



Acest electrod se reprezintă schematic astfel:



Reducerea chinonei conduce, într-o primă etapă, la formarea dianionului Q^{2-} :



În prezența ionilor H^+ , forma Q^{2-} poate participa la următorul echilibru acido-bazic:



Prin însumarea ecuațiilor chimice (5.36) și (5.37) rezultă reacția totală, formulată astfel:



Potențialul de electrod va fi determinat de cuplul redox Q/H_2Q , conform relației:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Q/H_2Q} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q \cdot a_{H^+}^2}{a_{H_2Q}} \quad (5.39)$$

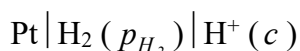
Concentrațiile speciilor Q și H_2Q se pot considera constante, datorită prezenței unui exces de chinhidronă solidă, în condițiile în care disocierea acido-bazică a hidrochinonei nu este importantă ($pH < 8$). Ca urmare, relația (5.39) se poate reformula astfel:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - b \cdot pH \quad (5.40)$$

Această ultimă relație indică faptul că potențialul electrodului metalic se corelează cu concentrația ionilor de hidroniu, și reprezintă funcția de etalonare a electrodului de chinhidronă funcționând ca senzor de pH.

Electrodul de chinhidronă funcționează conform tratării de mai sus în domeniul de pH 2 – 8. La pH > 8 sau în medii cu tăria ionică ridicată, determinările sunt afectate de erori (eroare alcalină, respectiv salină). Cu anumite precauțiuni, electrodul de chinhidronă se poate utiliza și în unele medii oxidante, deoarece chinhidrona este un agent reducător slab.

Electrodul de hidrogen a fost descris în cadrul secțiunii 3.3.2 din perspectiva aplicațiilor sale ca electrod de referință-standard. Acest electrod se reprezintă schematic astfel:



Electrodul metalic poate fi confecționat dintr-un metal cu proprietăți catalitice (Pt sau Pd). Funcționarea sa ca electrod indicator al ionului de hidroniu se justifică prin relația (3.20), care, în condițiile menținerii presiunii hidrogenului la o valoare constantă, are forma următoare:

$$\varepsilon = k + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (5.41)$$

k este un termen constant, egal cu $-\frac{RT}{F} \ln p_{\text{H}_2}^{1/2}$. Relația (5.41) este funcția de etalonare a electrodului de hidrogen ca electrod indicator al ionilor de hidroniu. Dacă presiunea parțială a hidrogenului se menține la valoarea constantă de 1 atm, se obține următoarea expresie a funcției de etalonare:

$$\varepsilon = -b \cdot \text{pH} \quad (5.42)$$

La 25°C, panta dreptei de etalonare în coordonate $\varepsilon - \text{pH}$ este:

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \text{pH}} = -0,0592 \text{ V} \quad (5.43)$$

Electrodul de hidrogen se caracterizează prin precizie foarte bună, valoare mare a pantei, accesibilitate pe întreg domeniul de pH și posibilitate de a fi utilizat atât în medii apoase cât și în medii neapoase. Principalele limitări sunt legate de imposibilitatea utilizării în soluții care conțin substanțe cu caracter reducător, necesitatea de a utiliza hidrogen gazos de înaltă puritate și de a asigura saturarea cu hidrogen a probei analizate prin barbotarea acesteia cu gaz timp îndelungat.

5.3. Electrozi indicatori cu membrană¹

Spre deosebire de electrozii indicatori metalici, care au la bază procese cu transfer de sarcină, electrozii cu membrană funcționează pe baza proceselor de

¹ Florinel-Gabriel Bănică, *Potentiometric Sensors*, în “*Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*”, Wiley, 2012, p. 165.

transfer de ioni la interfața dintre soluție și o membrană care prezintă afinitate pentru ionul determinat.

Membranele utilizate la construcția acestor electrozi pot fi solide (cristaline sau necristaline) sau lichide. Primul (și mult timp, singurul) electrod cu membrană a fost electrodul cu membrană de sticlă pentru determinarea pH-ului, adoptat în practica de laborator după 1930, și denumit pe scurt "electrod de sticlă". În ultimii 40 de ani au fost inventați un mare număr de electrozi cu membrană, specifici pentru diverși ioni pozitivi sau negativi. Aceștia au format o categorie aparte, cea a electrozilor ion-selectivi. În cele ce urmează, se va prezenta o descriere detaliată a electrodului de sticlă, structura și funcționarea lui fiind, în mare măsură, tipică pentru electrozii ion-selectivi.

5.3.1. Electrodul cu membrană de sticlă pentru determinarea pH-ului

5.3.1.1. Structura și proprietățile membranei de sticlă

Membrana de sticlă utilizată pentru determinări de pH are o compoziție chimică specială. De exemplu, sticla Corning 0150 este constituită în principal din Na_2O 22%, CaO 6% și SiO_2 72%. În interstițiile rețelei tridimensionale a sticlei se află cationi care asigură neutralitatea electrică a rețelei.

Una dintre caracteristicile de bază ale acestei sticle este higroscopicitatea. Hidratarea membranelor de sticlă utilizate ca senzori de pH se realizează prin menținerea membranei în contact cu o soluție apoasă slab acidă, rezultând astfel un strat superficial, puternic hidratat. Simultan, o parte din ionii de sodiu din stratul superficial vor fi substituiți, printr-un proces de schimb ionic, cu ioni de hidrogen, proveniți din soluție:



Constanta de echilibru a acestui proces este atât de mare încât suprafața membranei de sticlă constă, în mare parte, dintr-un gel de acid silicic. Grosimea acestui strat este de ordinul 10^{-4} mm. În interiorul membranei, structura sticlei nu se modifică în urma contactului cu soluția.

Atunci când membrana de sticlă se imersează într-o soluție, la nivelul celor două interfețe membrană/soluție au loc procese de transfer de ioni, care pot fi exprimate astfel:



În consecință, va apare un exces de grupări anionice la nivelul fiecăreia din cele două interfețe (Fig. 5.4). Cantitatea de electricitate astfel acumulată depinde de concentrația ionilor de hidrogen din soluție. Cu cât aceasta este mai mică, cu atât va fi mai mare numărul de grupări negative în zona interfacială.

Rezultă, așadar, că densitatea de sarcini electrice în stratul superficial al membranei este determinată de pH-ul soluției cu care acesta este în contact. Pentru a utiliza în scopuri practice această proprietate, se recurge la măsurarea diferenței de potențial electric între cele două fețe ale membranei, cu condiția ca acestea să fie în contact cu soluții diferite (Fig. 5.4). Diferența de potențial astfel

determinată se numește **potențial de membrană**, notat ε_m . Pentru a măsura potențialul de membrană, se introduce în fiecare din cele două soluții câte un electrod de referință iar aceștia se conectează la un instrument pentru măsurarea tensiunii electrice. O astfel de măsurătoare presupune existența unui curent electric (extrem de mic) în circuit. De aceea, sticla din care este confecționată membrana trebuie să fie extrem de subțire (grosimea sub 1 mm) și să aibă o anumită conductivitate electrică. Conductivitatea electrică a sticlei este asigurată de deplasarea cationilor Na^+ în interiorul membranei.

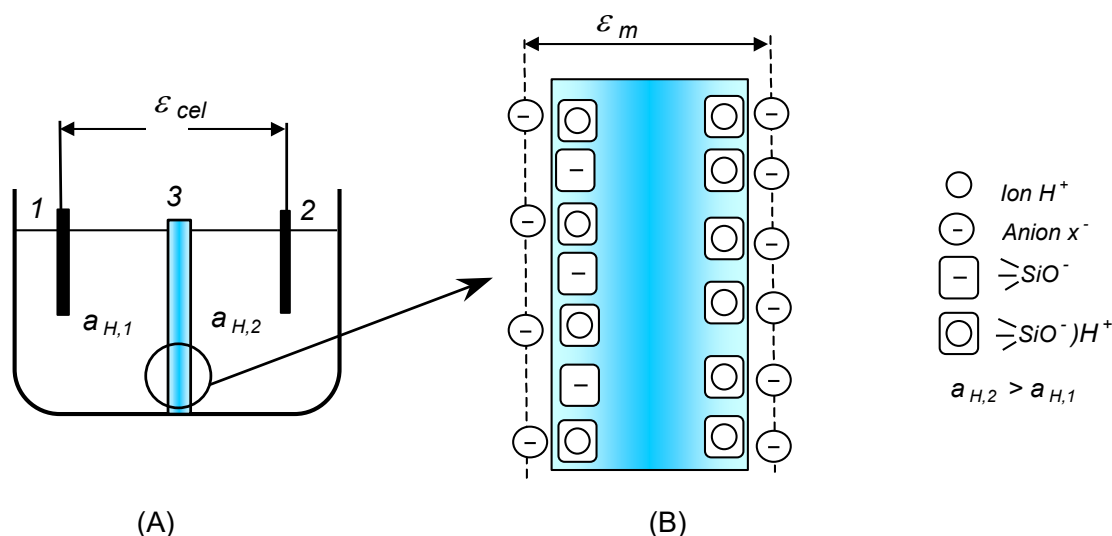


Fig. 5.4: (A) Celulă electrochimică cu membrană indicatoare pentru pH: 1 și 2 – electrozi de referință; 3 – membrana de sticlă. (B) Separarea sarcinilor electrice la interfața membrană - soluție.

5.3.1.2. Principiul de funcționare a membranei de sticlă ca senzor de pH

Tensiunea electromotoare a celulei electrochimice din Fig. 5.4 este dată de relația:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ref,2} - \varepsilon_{ref,1} + \varepsilon_m \quad (5.46)$$

în care ε_m este potențialul de membrană iar $\varepsilon_{ref,1}$ și $\varepsilon_{ref,2}$ sunt potențialele celor doi electrozi de referință.

Potențialul de membrană se exprimă printr-o relație de tipul ecuației lui Nernst (3.17), în care însă intervine termenul ε_{as} , denumit **potențial de asimetrie**:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{as} + 2,303 \frac{RT}{F} \log \frac{a_{H,1}}{a_{H,2}} \quad (5.47)$$

Relația de mai sus indică faptul că potențialul de membrană depinde de activitatea ionilor de hidroniu în fiecare din cele două soluții cu care membrana vine în contact. Pentru a determina activitatea ionilor de hidroniu dintr-o probă,

este necesar ca unul din compartimentele celulei să conțină o soluție cu pH constant. Astfel, dacă $a_{H,2} = \text{constant}$, T.E.M. a celulei va fi de forma:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0' + 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{H,1} + \varepsilon_{as} \quad (5.48)$$

în care termenul ε_0' include mărimile constante $\varepsilon_{ref,1}$, $\varepsilon_{ref,2}$ și $a_{H,2}$.

Potențialul de asimetrie reprezintă potențialul de membrană înregistrat atunci când $a_{H,1} = a_{H,2}$, și reflectă diferențele de structură între cele două fețe ale membranei. Valoarea lui variază lent în timp, fiind o eventuală sursă de erori în determinările potențimetrice de pH cu electrodul de sticlă. Pentru a elimina această sursă de erori, se recurge la etalonări și verificări frecvente, cu ajutorul unor soluții standard având pH-ul cunoscut cu exactitate. În aceste condiții, relația (5.48) se reformulează prin gruparea termenilor constanți în mărimea ε_0 :

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0 + 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{H,1} \quad (5.49)$$

Se observă că T.E.M. este o funcție liniară de pH, panta având valoare negativă:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0 - 2,303 \frac{RT}{F} \cdot pH \quad (5.50)$$

Relația (5.50) exprimă **funcția de etalonare** în determinările potențimetrice de pH. **Sensibilitatea teoretică** a electrodului este, conform definiției:

$$S_t = \frac{\Delta \varepsilon_{cel}}{\Delta pH} = -2,303 \frac{RT}{F} \quad (5.51)$$

Sensibilitatea electrodului depinde de temperatură, având valoarea de -0,0592 V/unitate de pH la 25°C.

5.3.1.3. Structura electrodului cu membrană de sticlă

Pornind de la modelul celulei electrochimice prezentat în Fig. 5.4, se precizează că electrodul cu membrană de sticlă reunește într-un singur ansamblu electrodul de referință 2 (numit electrod de referință intern), membrana 3 și soluția de electrolit având activitatea ionilor de hidroniu ($a_{H,2}$) constantă. Astfel, dacă electrodul de referință intern este un electrod de tipul $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^- (c)$, atunci soluția internă este o soluție de KCl saturată cu AgCl. pH-ul acesteia se menține constant cu ajutorul unui sistem tampon.

În Fig. 5.5 (A) este prezentat principiul constructiv al unui electrod cu membrană de sticlă simplu. Există electrozi cu membrană de sticlă care includ într-un singur ansamblu atât electrodul de sticlă propriu-zis, cât și electrodul de

referință extern. Un astfel de ansamblu poartă numele de electrod de sticlă combinat și este prezentat în Fig. 5.5 (B).

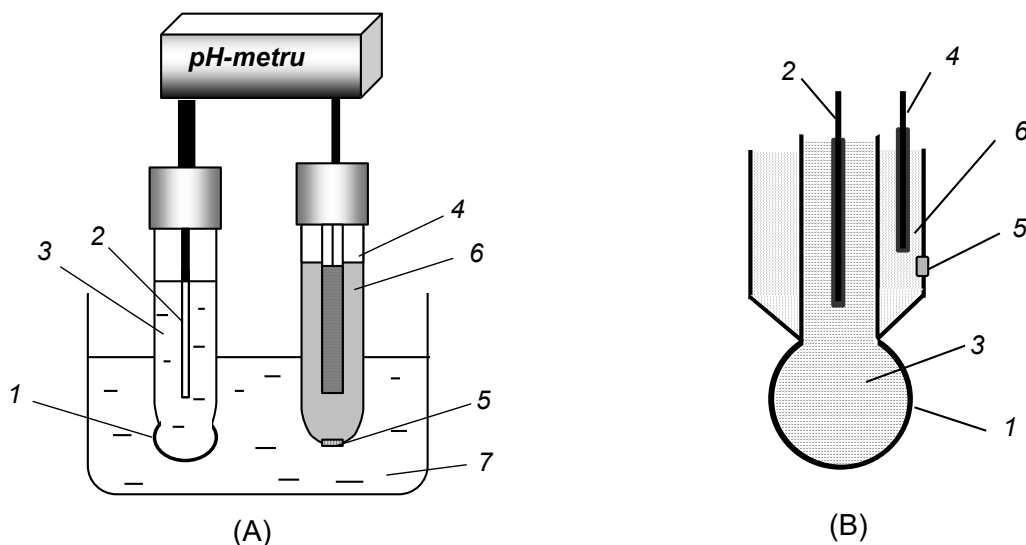
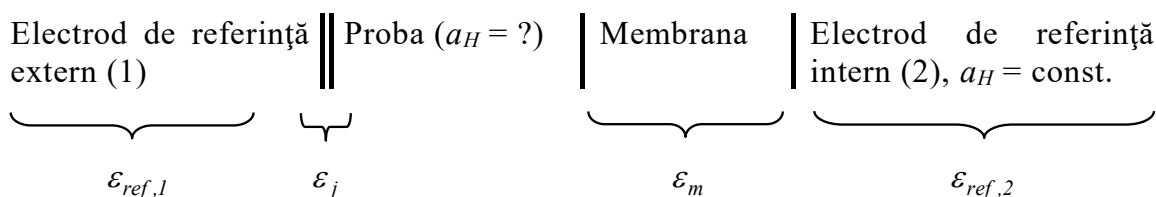


Fig. 5.5: (A) Celula electrochimică pentru determinarea potențiometrică a pH-ului cu electrod de sticlă simplu. (B) Structura unui electrod de pH combinat. (1) Membrana de sticlă; (2) electrod de referință intern; (3) soluția internă a electrodului de sticlă ($\text{pH} = \text{constant}$, $a_{\text{Cl}^-} = \text{constant}$); (4) electrod de referință extern; (5) joncțiune; (6) soluție KCl; (7) proba.

5.3.1.4. Determinarea pH-ului cu electrodul de sticlă

Celula electrochimică pentru determinarea potențiometrică a pH-ului se figurează astfel:



iar T.E.M. a celulei este, așa cum s-a arătat în Secțiunea 5.3.1.2, o măsură a activității ionului de hidroniu, conform funcției de etalonare în forma următoare:

$$\mathcal{E}_{\text{cel}} = \mathcal{E}_0 + S \cdot \text{pH} \quad (5.52)$$

Relația (5.52) este valabilă dacă potențialul de joncțiune nu variază în cursul determinărilor iar potențialul de asimetrie a fost corectat în etapa de etalonare. Prin S s-a notat sensibilitatea reală a electrodului de sticlă.

Instrumentul folosit pentru determinarea pH-ului se numește **pH-metru** și este, în esență, un milivoltmetru a cărui scală este gradată direct în unități de pH,

în concordanță cu ecuația (5.52). Instalația experimentală utilizată pentru determinările de pH cu electrod cu membrană de sticlă este prezentată în Fig. 5.5.

5.3.1.5. Caracteristicile electrodului de sticlă

1) **Domeniul de răspuns liniar** este, în general, situat între pH 1 și 11. În afara acestui domeniu, determinările sunt afectate de erori. Astfel, la $\text{pH} < 1$ se înregistrează erori pozitive, care sunt nereproductibile și fac imposibilă utilizarea electrodului de sticlă pentru a măsura pH-ul soluțiilor puternic acide. În medii puternic alcaline ($\text{pH} > 11$) se înregistrează erori negative. Altfel spus, pH-ul indicat este mai mic decât cel real. În aceste condiții, concentrația ionilor de hidrogen este extrem de mică (sub 10^{-12} mol/l) iar densitatea sarcinilor electrice în stratul superficial al membranei va fi, parțial, determinată de cationii alcalini din soluție, conform următorului proces:



Eroarea alcalină este reproductibilă și poate fi corectată cu ajutorul unor date puse la dispoziție de producătorul electrodului de sticlă.

Rezultă că electrodul de sticlă se poate utiliza pentru măsurarea pH-ului într-un domeniu cuprins între limitele aproximative 1 și 12. Pentru măsurători în afara acestui domeniu se poate recurge la electrodul de hidrogen.

2) **Sensibilitatea** electrodului de sticlă se exprimă cu ajutorul relației (5.51). Marea majoritate a electrozilor prezintă o sensibilitate reală (S) mai mică decât valoarea teoretică, indicată de relația (5.51), iar acest lucru se poate exprima în forma:

$$S = sS_t \quad (5.54)$$

Coeficientul s exprimă abaterea electrodului de la comportarea ideală iar valoarea sa este cuprinsă între 0,95 și 1. Ca urmare, funcția de etalonare a electrodului cu membrană de sticlă se formulează astfel:

$$\varepsilon_{\text{cel}} = \varepsilon_0 + sS_t \text{pH} \quad (5.55)$$

Sensibilitatea depinde de temperatură, ceea ce solicită controlul acestui parametru atât în etapa de etalonare, cât și în etapa de măsurare a pH-ului.

3) **Precizia** în determinările de pH cu electrod de sticlă depinde de precizia cu care se efectuează etalonarea și de variațiile în timp ale potențialului de joncțiune, ε_j . De aceea, eroarea minimă este în jur de $\pm 0,01$ unități de pH.

Această precizie este suficientă pentru majoritatea aplicațiilor.

4) **Rezistența mecanică și electrică** a membranei. Membrana este confecționată din sticlă subțire, având grosimea sub 1 mm, ceea ce determină o slabă rezistență mecanică și impune manipularea extrem de atentă a electrodului. Rezistența electrică a membranei este mare (peste $10^8 \Omega$), motiv pentru care instrumentul utilizat la măsurarea T.E.M. trebuie să aibă o rezistență internă de ordinul $10^{14} - 10^{16} \Omega$. O valoare prea mare a rezistenței electrice a membranei atrage după sine creșterea timpului de răspuns.

5) **pH-ul de zero** reprezintă valoarea pH-ului pentru care tensiunea celulei cu electrod de sticlă este nulă. pH-ul de zero depinde de caracteristicile membranei dar și de potențialul electrodului de referință extern. pH-metrele sunt proiectate pentru electrozi cu pH-ul de zero bine precizat, ceea ce poate crea probleme de compatibilitate între instrumentul de măsură și electrodul de sticlă.

5.3.2. Electrozi cu membrană de sticlă selectivă pentru alți cationi

Interferența cationilor alcalini în determinarea pH-ului cu electrodul de sticlă a condus la investigarea posibilității de a realiza membrane selective pentru acești ioni. Drept urmare, s-au realizat membrane selective pentru ionii Na^+ , Li^+ sau NH_4^+ , precum și membrane care permit determinarea conținutului total de cationi monovalenți dintr-o probă.

5.3.3. Electrozi ion-selectivi cu membrană cristalină

Electrozii ion-selectivi cu membrană cristalină funcționează pe baza unui principiu asemănător cu cel expus în cazul electrodului cu membrană de sticlă. Cu alte cuvinte, membrana prezintă specificitate pentru un anumit ion, care determină mărimea potențialului de membrană. Specificitatea membranei este dependentă de compoziția chimică și de structura cristalină.

Pe lângă selectivitate, membrana trebuie să îndeplinească o serie de cerințe suplimentare, cum ar fi conductivitate electrică, rezistență la acțiunea agenților chimici și durabilitate în timp.

Din punct de vedere constructiv (Fig. 5.6), un electrod ion-selectiv (EIS) se compune dintr-un tub confectionat din material inert (Teflon, PVC) având fixată, la partea inferioară, membrana sub formă de disc solid. În interiorul tubului există un electrod de referință intern, imersat într-o soluție de referință. Contactul electric cu membrana poate fi realizat, de asemenea, prin intermediul unui conductor metallic.

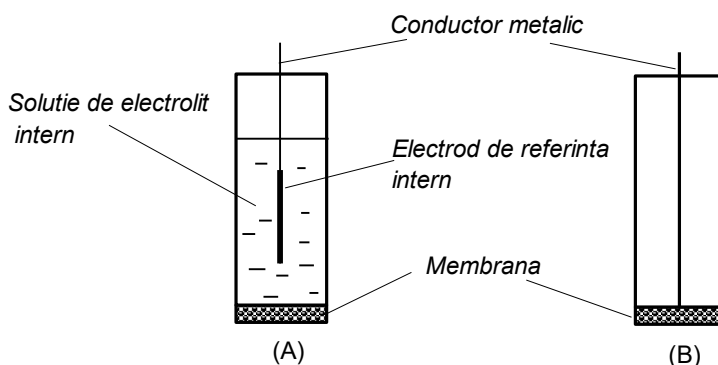


Fig. 5.6: Variante constructive ale EIS: (A) cu electrod de referință intern; (B) cu contact electric direct la membrana.

Din punct de vedere al compoziției chimice, se disting membrane omogene și membrane heterogene. O membrană omogenă este constituită dintr-un material unic, sub formă de monocristal sau de pastilă presată. În cazul membranelor heterogene, materialul activ este incorporat într-o matrice inertă, cum este cauciucul siliconic sau alte materiale polimerice.

a) Electrodul ion-selectiv pentru anionul F^-

EIS pentru fluorură este frecvent utilizat în determinări analitice datorită selectivității ridicate. Membrana acestui electrod este confecționată dintr-un monocristal de LaF_3 dopat cu EuF_2 pentru a asigura conducția electrică în membrană. Transferul de sarcini la interfața membrană/soluție este reprezentat prin echilibrul:



Acest electrod este realizat după modelul constructiv (A) din Fig. 5.6. Soluția de electrolit intern conține ionul F^- în concentrație constantă, iar ca electrod de referință se utilizează electrodul $Ag | AgCl | Cl^-$ (0,1 mol/l).

Tensiunea electromotoare a unei celule compuse din electrod selectiv pentru F^- , proba conținând F^- și un electrod de referință, este o funcție liniară de $\log[F^-]$. Domeniul de răspuns liniar al acestui electrod este $10^{-7} - 1$ mol/l. Acest electrod are o selectivitate foarte bună, singurul ion care deranjează în mod semnificativ fiind HO^- la $pH > 5$. De aceea, determinările de F^- cu acest electrod se fac în bune condiții dacă se adaugă probei un sistem tampon slab acid, cum ar fi tamponul acid acetic – acetat. În aceste condiții se evită și blocarea ionului F^- în molecule nedisociate de acid fluorhidric. Ionul F^- poate fi, de asemenea, blocat de cationi metalici precum Al^{3+} sau Ca^{2+} , prin formare de combinații complexe. Pentru a preveni astfel de reacții, se adaugă soluției un complexon, care maschează cationii metalici.

b) Electrozi ion-selectivi cu membrană pe bază de săruri de argint

Primele observații asupra proprietăților ion-selective ale sărurilor de argint s-au efectuat cu membrane realizate din topitură de clorură de argint. Potențialul unei astfel de membrane este determinat de concentrația ionului de argint sau de cea a ionului de clor. Nu s-au dezvoltat aplicații practice directe ale acestei membrane, deoarece clorura de argint are o conductivitate electrică scăzută, este fotosensibilă și nu are o rezistență mecanică corespunzătoare.

Membranele pe bază de sulfură de argint corespund mult mai bine cerințelor pe care trebuie să le îndeplinească o membrană ion-selectivă. Acest tip de membrane funcționează ca senzori potențiometrici pentru ionul Ag^+ pe baza funcției de etalonare:

$$\varepsilon = ct. + 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{Ag^+} \quad (5.57)$$

Dacă soluția studiată conține ionul S^{2-} , potențialul electrodului se exprimă prin relația:

$$\varepsilon = ct. - 2,303 \frac{RT}{2F} \log a_{S^{2-}} \quad (5.58)$$

Membranele constituite dintr-un amestec de sulfură de argint și o halogenură sau pseudohalogenură de argint (AgX) permit realizarea electrozilor X-sensibili. Potențialul de electrod se exprimă printr-o relație de tipul:

$$\varepsilon = ct. - 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{X^-} \quad (5.59)$$

La determinarea unui ion X^- vor interfera toți ionii care formează săruri de argint mai greu solubile decât AgX sau combinații complexe mai stabile. De exemplu, interferenții principali la determinarea anionului Cl^- cu un EIS pentru Cl^- sunt ionii I^- , Br^- , S^{2-} , CN^- .

Dacă membrana conține, pe lângă Ag_2S , o sulfură metalică, MeS , potențialul electrodului ion-selectiv se exprimă printr-o relație de tipul:

$$\varepsilon = ct. + 2,303 \frac{RT}{2F} \log a_{Me^{2+}} \quad (5.60)$$

în care Me^{2+} este Cu^{2+} , Cd^{2+} sau Pb^{2+} . În acest caz, interferenții majori vor fi acei ioni metalici care formează sulfuri mai greu solubile decât MeS .

Astfel de electrozi sunt utili pentru determinarea unor cationi sau anioni uzuali. Este însă necesar să fie folosiți cu precauțiune, datorită existenței a numeroase surse de interferențe.

5.3.4. Electrozi ion-selectivi cu membrană lichidă

Membranele lichide se realizează prin imobilizarea unei substanțe active hidrofobe în porii unui material poros sau într-o peliculă de policlorură de vinil (PVC). Substanța activă este un schimbător de ioni lichid sau un ligand neutru din punct de vedere electric.

Electrozii cu membrane pe bază de schimbători de ioni pentru ionii NO_3^- și Ca^{2+} sunt printre cei mai importanți senzori de acest tip. În Fig. 5.7 se prezintă principiul constructiv al unui electrod cu membrană lichidă pentru Ca^{2+} . Electrodul constă din două tuburi (1) confecționate dintr-un material inert și dispuse concentric. Între aceste două tuburi se află un strat de schimbător de ioni lichid (3). Electrodul de referință intern (2) se află într-o soluție apoasă (4) în care activitatea ionului Ca^{2+} este constantă. Membrana (5) este confecționată din material poros, îmbibat cu soluție de schimbător de ioni (un ester al acidului fosforic).

La nivelul celor două fețe ale membranei se stabilesc echilibre de schimb ionic de tipul:



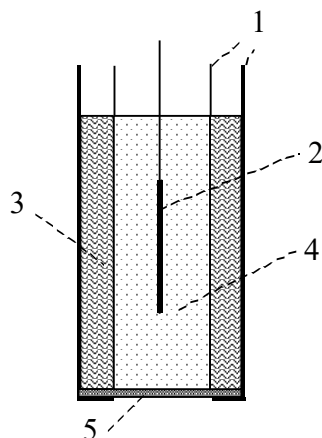


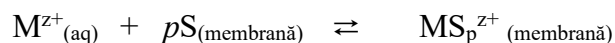
Fig. 5.7: Principiul constructiv al electrodului cu membrană lichidă pentru ionul Ca^{2+} . (1) Tuburi din sticlă sau material plastic; (2) electrod de referință intern; (3) schimbător de ioni lichid; (4) soluție apoasă de electrolit în care $a_{\text{Ca}} = \text{const.}$; (5) membrana (material poros îmbibat cu o soluție de schimbător de ioni în solvent organic).

Deoarece activitatea ionului de Ca^{2+} în soluția internă este constantă, potențialul electrodului cu membrană se corelează cu activitatea ionului de Ca^{2+} din soluție prin relația:

$$\varepsilon_m = \text{ct.} + 2,303 \frac{RT}{2F} \log a_{\text{Ca}} \quad (5.62)$$

Domeniul de liniaritate al unui astfel de senzor este cuprins între 10^{-6} și 10^{-1} mol/l, cei mai importanți interferenți fiind ionii Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} și H^{+} .

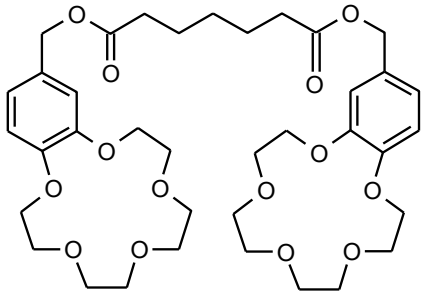
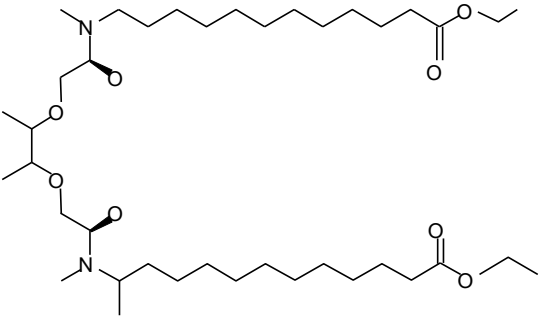
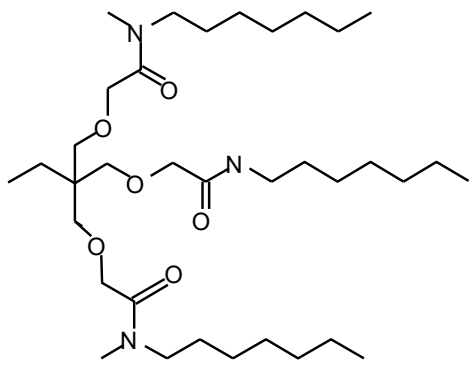
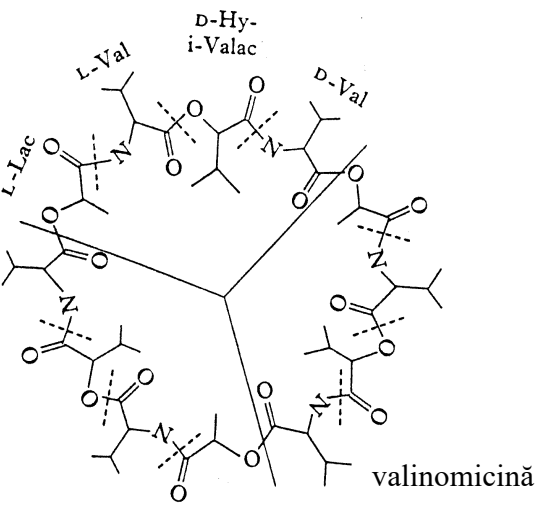
Membranele lichide pe bază de transportori fără sarcină electrică (ionofori) au în compoziție policlorură de vinil (33%), un plastifiant (66%), ionoforul (circa 1%), și o serie de aditivi. Ionoforul, S, formează un complex stabil cu cationul de determinat, iar potențialul de membrană este determinat de procesul următor:



Selectivitatea membranei față de cationul M^{z+} depinde de constanta de formare a complexului MS_p^{z+} și de coeficientul de selectivitate al membranei în raport cu un alt cation interferent.

Electrozii ion-selectivi cu membrană pe bază de ionofori se utilizează îndeosebi pentru determinarea metalelor alcaline sau alcalino-pământoase, cum ar fi Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} . În Tabelul 5.2 se prezintă structurile chimice ale unor ionofori utilizați pentru realizarea de electrozi cu membrane lichide.

Tabelul 5.2: Structurile chimice ale unor ionofori utilizați pentru realizarea de electrozi cu membrane lichide.

Ionofor	Analit
	K^+
	Ca^{2+}
	Na^+
 <p style="text-align: right;">valinomicină</p>	K^+

5.3.5. Caracteristicile electrozilor ion-selectivi

T.E.M. a celulei cu EIS este de forma:

$$\varepsilon_{cel} = ct. + \varepsilon_j + 2,303 \frac{RT}{zF} \log a_X \quad (5.63)$$

în care z este sarcina ionică a analitului (X) iar a_X este activitatea analitului din probă ($a_X = [X] \cdot f_X$). Potențialul de joncțiune (ε_j) și coeficientul de activitate (f_X) depind de tăria ionică a soluției. Pentru ca aceste mărimi să nu se modifice pe parcursul determinărilor, se adaugă soluțiilor studiate un electrolit indiferent, în exces față de analit. În aceste condiții, funcția de etalonare este liniară în raport cu $\log[X]$:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0 + 2,303 \frac{RT}{zF} \log [X] \quad (5.64)$$

sau, notând $-\log[X] = pX$, rezultă:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0 - \frac{b}{z} pX \quad (5.65)$$

În continuare, sunt prezentate principalele caracteristici ale unui EIS.

1) Sensibilitatea (răspunsul) electrodului este, din punct de vedere teoretic, dată de expresia $S_i = -b/z$. Sensibilitatea reală se corelează cu cea teoretică prin relația $S = sS_i$, în care coeficientul s exprimă abaterea electrodului de la comportarea ideală.

2) Selectivitatea unei membrane reflectă efectul altor ioni decât analitul asupra potențialului de membrană. Luând în considerare interferențele altor ioni în determinările cu EIS, T.E.M. a celulei se exprimă printr-o relație de forma:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0 + s \cdot \frac{b}{z} \log \left(c + \sum k_i c_i^{|z/z_i|} \right) \quad (5.66a)$$

în care c este concentrația analitului, c_i este concentrația unui interferent, marcat cu indicele i , z_i este sarcina sa ionică iar k_i este coeficientul de selectivitate al membranei în raport cu ionul i . Cu cât valoarea constantei k_i este mai mică cu atât este mai mare concentrația ionului i care poate fi tolerată, fără a produce erori însemnate. Valoarea coeficientului de selectivitate depinde de compoziția chimică și de proprietățile fizico-chimice ale membranei. Astfel, se poate realiza un electrod pentru potasiu extrem de selectiv, dacă se folosește drept componentă activă valinomicina (Tabelul 5.2), un ligand cu afinitate extrem de mare pentru K^+ .

Coeficientul de selectivitate se poate determina folosind un set de soluții în care activitatea interferentului este constantă (a_i) iar activitatea analitului, a , este variabilă. O reprezentare tipică a dependenței T.E.M. de $\log a$ este redată în

Fig. 5.8. Prima porțiune liniară a graficului, în care $\varepsilon_{cel} = \text{constant}$, corespunde domeniului de concentrație a analitului în care potențialul de membrană nu variază cu concentrația acestuia datorită efectului interferentului. Peste o anumită valoare, marcată a_M , tensiunea celulei depinde liniar de $\log a$. Coeficientul de selectivitate se determină cu relația următoare:

$$k_i = \frac{a_M}{a_i} \quad (5.66b)$$

Acest calcul se poate efectua pentru o familie de curbe, înregistrate la diverse valori ale mărimii a_i .

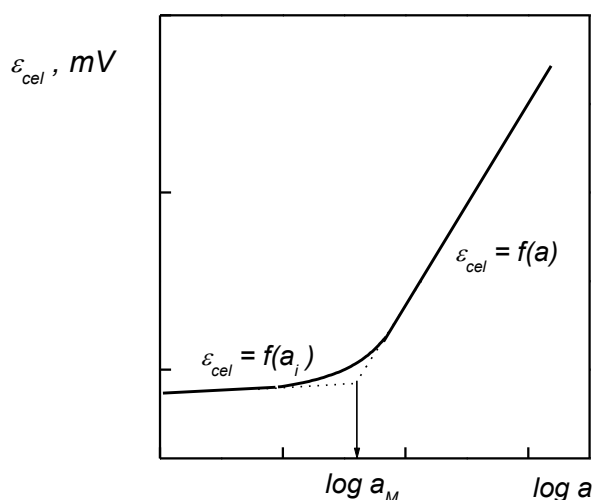


Fig. 5.8: Determinarea coeficientului de selectivitate al unui EIS. a_i este activitatea ionului interferent.

3) Limita de detecție se situează în domeniul $10^{-7} - 10^{-6}$ mol/l și este dată de valoarea a_M , determinată conform reprezentării din Fig. 5.8.

4) Domeniul de liniaritate cuprinde câteva ordine de mărime de concentrație. De exemplu, EIS pentru I^- funcționează în domeniul $10^{-7} - 10^{-1}$ mol/l, EIS pentru Pb^{2+} sau Cu^{2+} în domeniul $10^{-6} - 10^{-1}$ mol/l iar EIS pentru K^+ în domeniul $10^{-5} - 1$ mol/l.

5) Rezistența electrică a unei membrane este de peste 1 M Ω , ceea ce impune utilizarea unor instrumente de măsură a tensiunii care au rezistența internă de ordinul 1 G Ω .

6) Timpul de răspuns reprezintă intervalul de timp necesar pentru ca tensiunea celulei cu EIS să adopte o valoare constantă și poate fi cuprins între 1 și 10 min.

5.4. Senzori potențiometrici pentru gaze²

5.4.1. Principiul de funcționare

Senzorii potențiometrici pentru gaze sunt celule electrochimice separate de probă printr-o membrană permeabilă pentru analitul în stare gazoasă. Membrana permite transferul analitului spre interiorul celulei, dar împiedică accesul altor componente ai probei. În urma interacțiunii dintre analit și componentii soluției interne a celulei, rezultă produși care pot fi detectați cu ajutorul unui electrod indicator adecvat, ceea ce permite determinarea indirectă a analitului.

Conform figurii 5.9 (A), o celulă electrochimică pentru determinări de gaze se compune dintr-un electrod indicator (1) și un electrod de referință (2), ambii fiind imersați într-o soluție de electrolit (3). Acesta din urmă conține un reactiv care poate reacționa cu gazul considerat. Gazul difuzează din probă (5), prin membrană (4), în soluția internă de electrolit, unde, în prezența reactivului, suferă o transformare chimică. Electrocul indicator se alege astfel încât potențialul său să depindă de produsul reacției între analit și reactiv.

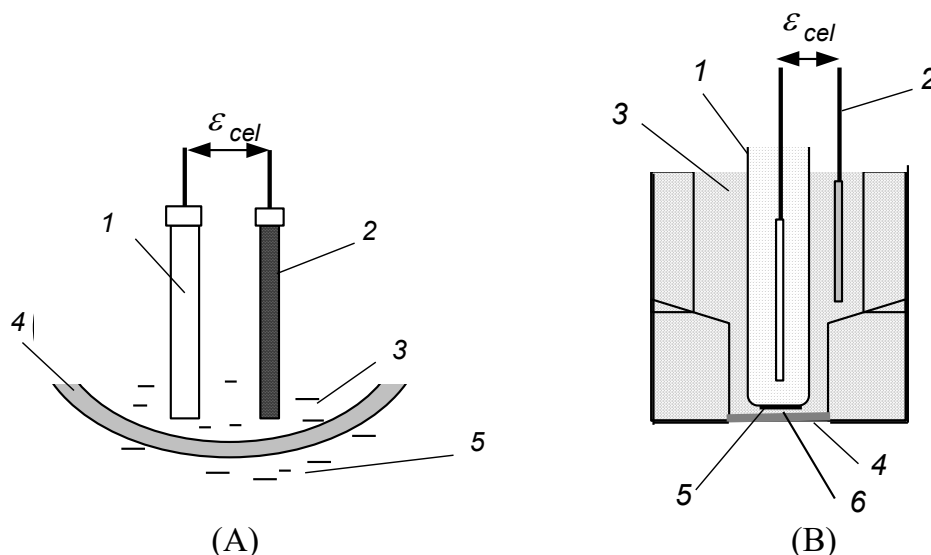


Fig. 5.9: (A) Principiul constructiv al unui senzor potențiometric pentru gaze: (1) electrod indicator; (2) electrod de referință; (3) soluția de electrolit internă; (4) membrană permeabilă pentru gaze; (5) probă. (B) Schema unui senzor pentru CO₂: (1) electrod cu membrană de sticlă pentru pH; (2) electrod de referință extern; (3) soluție internă, care conține NaHCO₃; (4) membrana permeabilă pentru CO₂; (5) membrana de sticlă; (6) film subțire de soluție internă.

Membrana permeabilă pentru gaze se plasează în imediata vecinătate a electrodului indicator, astfel încât, între membrană și electrod, să se formeze un

² Florinel-Gabriel Bănică, *Potentiometric Gas Sensors*, în “*Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*”, Wiley, 2012, p. 203.

film de electrolit. Membranele utilizate în construcția acestor senzori pot fi microporoase sau omogene, confecționate din polietilenă, polipropenă, cauciuc natural sau siliconic.

În Tabelul 5.3 sunt prezentate caracteristicile unor senzori pentru gaze. Selectivitatea acestora se îmbunătățește considerabil prin alegerea corespunzătoare a electrolitului din soluția internă și a electrodului indicator.

Tabelul 5.3: Caracteristicile unor senzori pentru gaze.

Analit	Echilibrul chimic din soluția internă	Electrod indicator /mărimea măsurată
NH ₃	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$	Electrod cu membrană de sticlă / pH
CO ₂	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	Electrod cu membrană de sticlă / pH
HCN	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	Electrod ion-selectiv pentru CN ⁻ / pCN
HF	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	Electrod ion-selectiv pentru F ⁻ / pF
H ₂ S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	Electrod ion-selectiv pentru S ²⁻ / pS
SO ₂	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	Electrod cu membrană de sticlă / pH
NO ₂	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	Electrod cu membrană pe bază de schimbător de ioni / pNO ₃

5.4.2. Mecanismul de răspuns al senzorului potențiomtric pentru CO₂

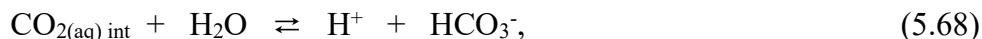
Pentru a ilustra modul de funcționare a senzorilor potențiometrici pentru gaze, se descrie în continuare senzorul pentru bioxid de carbon. Schema constructivă a acestuia este prezentată în Fig. 5.9 (B).

Bioxidul de carbon dizolvat în probă traversează membrana și se dizolvă în soluția internă, stabilindu-se echilibrul:

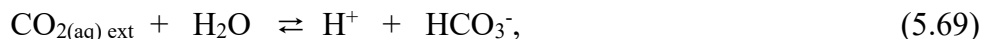


Dimensiunile porilor membranei și densitatea acestora se aleg astfel încât echilibrul (5.67) să se stabilească rapid, în maxim câteva minute.

Gazul dizolvat în soluția internă participă la echilibrul:



în urma căruia se modifică pH-ul soluției interne. Acest fapt este pus în evidență cu ajutorul unui senzor de pH (electrod cu membrană de sticlă sau electrod de chinhidronă). Prin însumarea ecuațiilor (5.67) și (5.68) se obține reacția totală, care descrie funcționarea senzorului pentru CO₂:



caracterizată prin constanta de echilibru:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2(aq)_{ext}}} \quad (5.70)$$

Activitatea CO_2 este proporțională cu presiunea parțială a gazului în probă și, ca urmare, din relația (5.70) rezultă:

$$a_{CO_2(aq)_{ext}} = k \cdot p_{CO_2} = a_{H^+} \cdot \frac{a_{HCO_3^-}}{K} \quad (5.71)$$

Pe baza relației (5.71) potențialul electrodului indicator de pH (relația (5.55)) se exprimă astfel:

$$\varepsilon_{ind} = k' - sS_t \log \frac{kKp_{CO_2}}{a_{HCO_3^-}} \quad (5.72)$$

Concentrația $NaHCO_3$ în soluția internă este (prin construcție) suficient de mare încât activitatea ionului HCO_3^- să nu se modifice semnificativ în urma desfășurării reacției (5.68). Ca urmare, rezultă expresia:

$$\varepsilon_{ind} = k'' - sS_t \log p_{CO_2} \quad (5.73)$$

Termenii k' și k'' grupează factorii constanți din relațiile de mai sus.

Relația (5.73) exprimă dependența potențialului electrodului cu membrană de sticlă de presiunea parțială a bioxidului de carbon în probă. În concluzie, T.E.M. a celulei constituite ca senzor potențiometric pentru CO_2 este o funcție liniară de logaritmul concentrației bioxidului de carbon în soluția externă.

5.5. Senzori potențiometrici cu strat biocatalitic³

Senzorii de acest tip se bazează pe conversia enzimatică a analitului, urmată de detecția potențiometrică a unui produs de reacție. De exemplu, determinarea ureii în probe biologice presupune hidroliza analitului, catalizată de enzima urează conform reacțiilor:



Se observă că unul dintre produșii de reacție este amoniacul, care poate fi detectat cu un senzor specific (Tabelul 5.3). Așadar, dacă unui senzor de amoniac i se adaugă un strat catalitic conținând urează, rezultă un senzor enzimatic pentru uree. Senzorul de amoniac îndeplinește, în acest caz, funcția de **traductor**.

³ Florinel-Gabriel Bănică, *Potentiometric Biocatalytic Sensors*, în “*Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*”, Wiley, 2012, p. 210.

Stratul biocatalitic poate cuprinde o enzimă ca atare, sau preparate biologice conținând enzima respectivă (fracțiuni subcelulare, celule bacteriale, fragmente de țesut animal sau vegetal). Utilizarea unor astfel de preparate elimină necesitatea separării enzimei și permite păstrarea activității ei la valori ridicate.

Preparatul biocatalitic este reținut la suprafața senzorului prin metode fizice sau chimice. Cea mai simplă metodă de fixare constă în protejarea stratului biocatalitic cu o membrană de dializă (celofan). Aceasta permite difuziunea analitului din probă spre stratul biocatalitic, dar împiedică pierderea enzimei prin dizolvare în probă.

Fig. 5.10 prezintă principiul de construcție a unui senzor cu membrană biocatalitică. Componentele (a) - (b) formează stratul biocatalitic, pe când componentele (d) - (g) alcătuiesc senzorul de gaze, funcționând ca traductor pentru un produs al reacției enzimatice. Membrana intermediară (c) are rolul de a împiedica contaminarea traductorului cu compuși proveniți din stratul biocatalitic (lipide sau proteine).

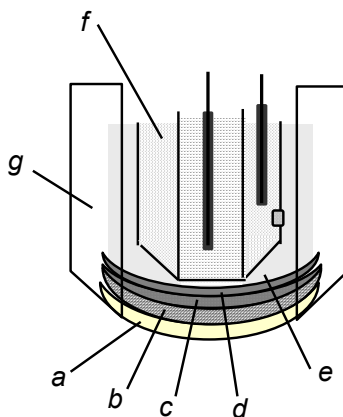


Fig. 5.10: Principiul constructiv al unui electrod cu membrană biocatalitică. (a) Membrană externă; (b) strat biocatalitic; (c) membrană internă; (d) membrană permeabilă pentru gaze; (e) soluție internă de electrolit, (f) electrod de pH combinat; (g) corpul electrodului.

Astfel de senzori permit efectuarea de determinări analitice în domeniul $10^{-4} - 10^{-2}$ mol/l pe baza unui grafic de etalonare. Timpul de răspuns poate fi de ordinul minutelor și depinde de doi factori principali: timpul necesar pentru atingerea unei stări staționare în stratul biocatalitic și timpul de răspuns al traductorului.

Datorită labilității biocatalizatorului, timpul de viață al stratului biocatalitic este relativ scurt. De aceea, senzorul se realizează astfel încât stratul biocatalitic să se poată înlocui frecvent cu un preparat proaspăt, având activitate catalitică corespunzătoare.

Deoarece enzimele funcționează optim într-un domeniu restrâns de pH, este important ca acest parametru să fie ajustat cu ajutorul unui sistem tampon.

Principalul avantaj al senzorilor de acest fel este gradul avansat de specificitate, conferit de biocatalizator. Aplicațiile lor se referă la determinarea de compuși organici în probe biologice sau în procese biotehnologice (Tabelul 5.4).

Tabelul 5.4: Senzori potențiometrici biocatalitici.

Analit	Enzimă	Reacție	Traductor
Uree	Urează	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$	Senzor de pH Senzor de NH_3
Glucoză	Glucosidaza	$\text{Glucosa} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Acid gluconic} + \text{H}_2\text{O}_2$	Senzor de pH
Adenozină	Adenozindeaminaza	$\text{Adenozina} \rightarrow \text{Inozina} + \text{NH}_3$	Senzor de NH_3
Glutamină	Glutaminaza	$\text{Glutamina} \rightarrow \text{Glutamat} + \text{NH}_3$	Senzor de NH_3
Aminoacid	L-aminoacidoxidaza	$\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^- + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{RCOCOO}^- + \text{NH}_4^+$	Senzor de NH_3
Tirosina	Tirosindecaboxilaza	$\text{Tirosina} \rightarrow \text{Tiramina} + \text{CO}_2$	Senzor de CO_2
Acetilcolina	Acetilcolinesteraza	$\text{Acetilcolina} \rightarrow \text{Acid acetic} + \text{Colina}$	Senzor de pH
Penicilina	Penicilinaza	$\text{Penicilina} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Acid penicilinoic}$	Senzor de pH

5.6. Senzori pentru ioni pe bază de dispozitive semiconductoare⁴

S-a arătat în Secțiunea 5.3 că proprietatea unor materiale de a lega selectiv anumiți ioni permite realizarea de electrozi ion-selectivi. Aceștia se bazează pe măsurarea diferenței de potențial între fețele unei membrane, care se află în contact cu proba, pe de o parte, și cu o soluție de referință pe de altă parte.

O ilustrare a distribuției sarcinilor electrice la interfața soluție - membrană schimbătoare de cationi este prezentată în Fig. 5.11. Se observă că legarea selectivă a unor cationi la centrii negativi din suprafața membranei conduce la apariția unui excedent de anioni în stratul de soluție adiacent. Sarcina negativă excedentară este localizată la interfață, restul soluției fiind în stare de neutralitate electrică.

Evident, cantitatea de electricitate localizată la interfață este corelată cu concentrația speciei chimice implicate în procesul de schimb ionic. Măsurarea directă a efectelor câmpului electric produs de sarcina interfacială permite,

⁴ Florinel-Gabriel Bănică, *Chemical Sensors Based on Semiconductor Electronic Devices*, în *“Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications”*, Wiley, 2012, p. 217.

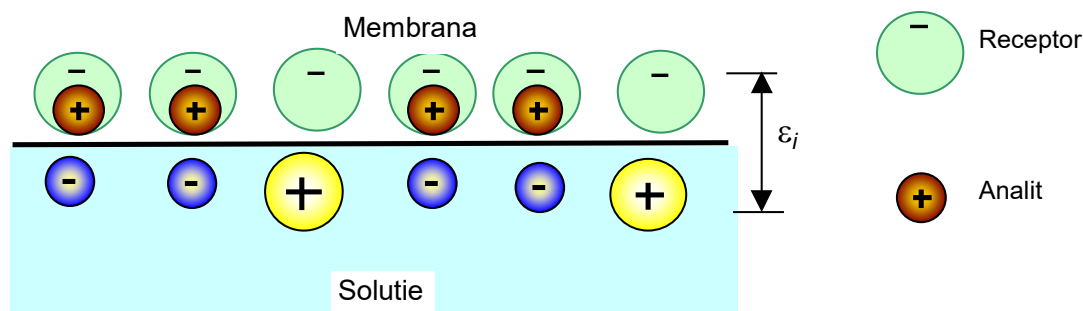


Fig. 5.11: Distribuția sarcinilor electrice la interfața soluție-membrană schimbătoare de cationi.

În principiu, determinarea analitică a speciilor ionice. În acest scop, se recurge la adaptarea unui dispozitiv electronic semiconductor numit **tranzistor cu efect de câmp**. Aceasta reprezintă o alternativă la metoda de măsurare specifică electrozilor ion-selectivi. (Secțiunea 5.3).

5.6.1. Materiale și dispozitive semiconductoare

Materialele semiconductoare se realizează, în general, pe bază de siliciu. În structura siliciului cristalin, fiecare atom va contribui cu cei patru electroni periferici la formarea de legături covalente cu alți patru atomi. Ca urmare, siliciul pur are o conductivitate electrică extrem de mică, determinată de densitatea mică a electronilor liberi. Conductivitatea crește în mod considerabil dacă se recurge la "doparea" materialului cu elemente din grupele III sau V ale sistemului periodic. Astfel, dacă se adaugă urme de stibiu (grupa V A), atomii acestui element se vor insera în rețeaua cristalină, formând câte patru legături covalente cu atomii de siliciu învecinați. Unul dintre cei cinci electroni de valență ai stibiului va rămâne neimplicat într-o legătură chimică și se va putea deplasa liber sub influența unui câmp electric. Materialul semiconductor capătă astfel o conductivitate mult mai mare. Deoarece aceasta se datorează unor purtători de sarcină negativă, forma respectivă este numită **semiconductor de tipul *n***. Dacă elementul dopant face parte din grupa a III-a (indiu sau galiu), atomii acestuia vor aduce doar câte trei electroni de valență. Una dintre cele patru legături covalente, formate cu atomii de siliciu, va include un singur electron, lipsa celui de-al doilea producând o sarcină pozitivă (numită "gol" sau "vacanță"). Un electron provenit de la un atom învecinat poate ocupa "golul" în urma atracției electrostatice, ceea ce duce la apariția unui alt "gol". Sub influența unui câmp electric, procesul se propagă din aproape în aproape. În mod convențional, acest proces de conducție electrică se atribuie "golurilor", de unde provine și denumirea de **semiconductor de tipul *p***.

Aplicațiile semiconductorilor se bazează, în parte, pe proprietățile conductoare ale joncțiunii între o zonă de tip *p* și o zonă de tip *n*. Astfel, dacă se conectează o sursă de tensiune așa cum se indică în Fig. 5.12 (A), câmpul electric determină deplasarea purtătorilor de sarcini în sensuri opuse, urmată de neutralizarea lor reciprocă în zona joncțiunii. Procesul se continuă atâta timp cât se aplică tensiunea, sursa asigurând injectarea de purtători de sarcini.

Rezultă că joncțiunea pn polarizată direct (Fig. 5.12 (A)) se caracterizează printr-o rezistență electrică relativ mică, dacă tensiunea aplicată depășește o anumită limită.

Dimpotrivă, dacă se realizează o polarizare inversă (Fig. 5.12 (B)), purtătorii de sarcini vor fi atrași de polii sursei, părăsind zona joncțiunii, ceea ce determină o rezistență electrică extrem de mare. Așadar, rezistența electrică a joncțiunii pn depinde de sensul tensiunii aplicate.

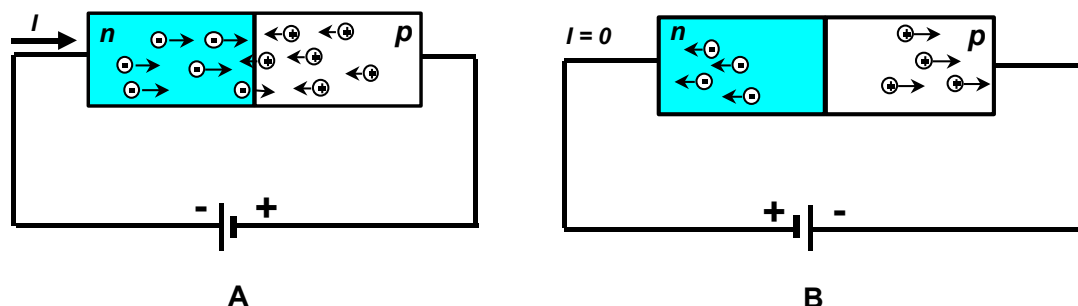


Fig. 5.12: Joncțiunea pn în stare de polarizată directă (A) și polarizare inversă (B).

5.6.2. Senzori de tip ISFET - structură și mod de funcționare

Structura unui senzor de ioni pe bază de dispozitiv semiconductor (Fig. 5.13) rezultă din modificarea structurii tranzistorului cu efect de câmp, ceea ce a determinat adoptarea denumirii abreviate ISFET (de la expresia engleză "Ion Selective Field Effect Transistor"). Dispozitivul cuprinde două componente importante: membrana selectivă, la suprafața căreia se dezvoltă o sarcină electrică, și placa semiconductoră, B, cu două joncțiuni pn , cele două zone de tip n fiind denumite sursă (S), respectiv, drenă (D). Între membrană și straturile semiconductoră se interpune un strat subțire de izolator (SiO_2 sau Si_3N_4).

Sursa și drenă sunt conectate la sursa de tensiune, U_D . Indiferent de polaritatea acesteia, una dintre joncțiunile np va fi polarizată invers. Ca urmare, în absența altor influențe, curentul i_D va fi nul.

Situația se schimbă dacă la interfața membrană - soluție apar sarcini electrice. Acestea acționează asupra electronilor de valență din zona plăcii B, situată între sursă și drenă, și denumită canal. Sub acțiunea câmpului electric, unii electroni din canal pot părăsi pozițiile fixe și trece în stare de electroni liberi. În felul acesta, devine posibilă conducția electrică între sursă și drenă, iar i_D va adopta o valoare nenulă.

Curentul i_D depinde, pe de o parte, de tensiunea U_D și pe de altă parte, de conductivitatea electrică a "canalului". Aceasta din urmă se poate modifica prin efectul combinat al potențialului interfacial, ε_i (Fig. 5.11) și al tensiunii U_G . În

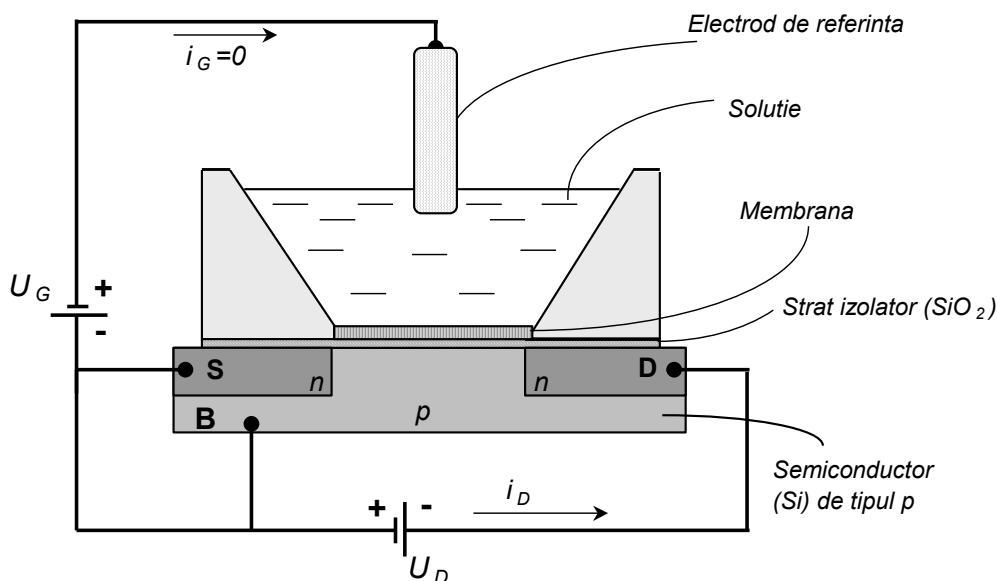


Fig. 5.13: Structura unui senzor de ioni pe bază de dispozitiv semiconductor (ISFET). S - sursă; D - drenă; B - placă semiconductoare. În structura unui tranzistor cu efect de câmp locul membranei este luat de un electrod metalic, numit poartă, care este conectat direct la sursa de tensiune U_G .

cazul ideal, ε_i depinde de activitatea ionului transferabil (a), conform relației:

$$\varepsilon_i = k' + 2,303 \frac{RT}{zF} \log a \quad (5.74)$$

unde k' este o constantă specifică a membranei, iar z este sarcina ionului. În practică, panta dreptei $\varepsilon_i - \log a$ este mai mică decât valoarea teoretică.

Determinările analitice se pot realiza prin măsurarea curentului de drenă i_D , în funcție de $\log a$, la valori constante ale tensiunilor U_D și U_G .

Din motive practice, se preferă însă operarea dispozitivului în regim de curent de drenă constant. În acest caz, efectul modificării potențialului ε_i este compensat prin reglarea automată a tensiunii U_G , astfel încât i_D să rămână neschimbat. Dacă U_D este constant, U_G prezintă o dependență liniară de logaritmul activității ionului considerat.

Din cele arătate mai înainte, rezultă că procesul de recunoaștere a analitului este același, atât în cazul unui electrod ion-selectiv, cât și în cazul unui dispozitiv ISFET corespunzător. Diferența principală constă în modul de evaluare a sarcinii interfaciale care apare în urma transferului selectiv de ioni la interfața membrană - soluție.

Dispozitivele de tip ISFET au avantajul că pot fi fabricate la dimensiuni miniaturale (sub 1 mm), prin tehnologiile specifice ale industriei de componente microelectronice.

Miniaturizarea oferă posibilitatea de a se realiza mai mulți senzori diferiți pe aceeași plăcuță de siliciu semiconductor. Se pot determina, astfel, simultan, mai multe specii ionice (H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) într-o probă cu volumul de circa 50 μl .

Dimensiunea celulei (și implicit, volumul de probă necesar) sunt determinate, în ultimă instanță, de dimensiunile electrodului de referință. De aceea, există preocupări intense pentru realizarea de electrozi de referință miniaturali.

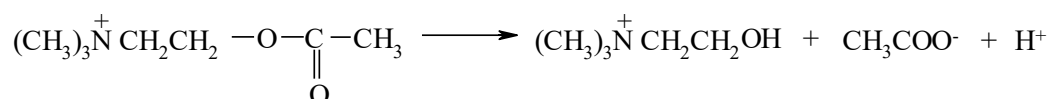
5.6.3. Aplicații ale dispozitivelor ISFET

Realizarea unui senzor de pH pe bază de dispozitiv ISFET nu necesită o membrană specială, întrucât stratul izolator de Si_3N_4 (Fig. 5.13) poate îndeplini funcțiunea acesteia. În contact cu mediul apos, se formează la suprafața acestuia grupe silanol prin intermediul cărora se poate realiza schimbul de ioni H^+ cu soluția, așa cum se întâmplă în cazul membranei de sticlă. Răspunsul senzorului este nernstian, cu o sensibilitate de 50 - 60 mV pe unitate de pH. Caracterul miniatural al dispozitivului permite adaptarea formei și dimensiunilor pentru diverse aplicații și diverse tipuri de probe. Astfel de senzori sunt disponibili ca produse comerciale.

Determinarea cationilor din grupele I și II principale se poate realiza prin aplicarea de membrane din PVC care conțin un reactiv de recunoaștere: schimbători de ioni lichizi sau liganzi macrociclici (Secțiunea 5.3.4). Pentru a se asigura o bună stabilitate în timp, se recurge la imobilizarea reactivului prin legături covalente cu membrana polimerică.

Membranele formate din halogenuri de argint (cu adaos de Ag_2S) înglobate într-un polimer permit determinarea de anioni precum I^- , Cl^- , CN^- .

Determinarea de compuși organici se poate realiza prin dispunerea unui strat enzimatic peste membrana schimbătoare de ioni. Aceasta se poate alege astfel încât să poată detecta produsul reacției enzimatice. De exemplu, monitorizarea pH-ului permite determinarea acetilcolinei pe baza reacției următoare, catalizate de enzima acetilcolinesterază:



5.7. Aplicații analitice ale metodei potențimetrice de analiză

Pe baza concluziilor din Secțiunile 5.2 – 5.5, rezultă că funcția de etalonare în cazul metodei potențimetrice de analiză este de tipul: $\varepsilon = \varepsilon_0 + S \cdot pX$. Termenul ε_0 include o serie de parametri fizico-chimici și nu poate fi determinat pe cale teoretică. Panta teoretică, S_t , se exprimă în forma: $S_t = -b/z$, în care b este factorul Nernst, z este sarcina ionului de determinat (incluzând semnul + sau -) iar panta reală este $S = s \cdot S_t$, în care coeficientul s exprimă abaterea electrodului de la comportarea ideală. Rezultă deci că, în general, metoda potențimetrică nu

se poate utiliza în determinări analitice directe decât după o etalonare prealabilă. Metoda potențiometrică se aplică de asemenea și în determinări analitice indirecte (titrări potențiometrice), precum și pentru determinarea constantelor de echilibru ale unor reacții chimice în soluție (precipitare, complexare, neutralizare, reacții redox).

5.7.1. Determinarea potențiometrică a pH-ului

Pentru a exprima pH-ul unei soluții se utilizează relația de definiție propusă de Sørensen:

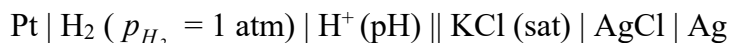
$$pH = -\log a_{H^+} = -\log(f_{H^+} [H^+])$$

Datorită imposibilității de a determina riguros coeficientul de activitate individual al unui ion, nu se poate fundamenta o metodă experimentală de măsurare a pH-ului, care să fie în concordanță cu această definiție.

Ca urmare, Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC) a adoptat, la propunerea Biroului Național de Standarde al SUA (NBS)⁵, o definiție empirică (operațională) a pH-ului, pe baza unei serii de soluții standard de pH. Valoarea pH-ului determinată pe baza acestei definiții este o bună aproximație a pH-ului definit în mod riguros, prin relația de mai sus.

a) Definirea operațională a pH-ului

Definiția operațională a pH-ului pleacă de la metoda potențiometrică de măsurare a pH-ului cu electrodul de hidrogen ca electrod indicator, într-o celulă cu joncțiune lichidă, având următoarea structură:



Într-o primă etapă, celula conține o soluție standard (S), cu pH-ul cunoscut (pH_S), după care se procedează la înlocuirea acesteia cu soluția X, având pH-ul necunoscut (pH_X). Se măsoară tensiunea celulei în fiecare caz, obținându-se valorile ε_S și respectiv ε_X .

Relațiile dintre tensiunea celulei și activitatea ionului de hidrogen, în fiecare din cele două cazuri, se formulează astfel:

$$\varepsilon_S = \varepsilon_{AgCl/Ag} + \varepsilon_{j,S} - \frac{2,303RT}{F} \log a_{H^+,S} \quad (5.75)$$

$$\varepsilon_X = \varepsilon_{AgCl/Ag} + \varepsilon_{j,X} - \frac{2,303RT}{F} \log a_{H^+,X} \quad (5.76)$$

Considerând că potențialele de joncțiune sunt egale, din relațiile (5.75) și (5.76) se obține expresia:

⁵ Denumirea actuală a acestei instituții este National Institute of Standards and Technology (NIST); pagina web: <http://www.nist.gov>.

$$pH_X = pH_S + (\varepsilon_X - \varepsilon_S) \frac{F}{2,303RT} \quad (5.77)$$

Ecuatia (5.77) este **relația de definiție operațională a pH-ului** și exprimă posibilitatea de a calcula pH-ul unei probe pe baza măsurătorilor de T.E.M.. Aplicarea relației (5.77) implică două condiții:

(1) Asigurarea condițiilor pentru care să fie valabilă relația $\varepsilon_{j,S} = \varepsilon_{j,X}$.

(2) Cunoașterea cu exactitate a pH-ului unei alte soluții (soluție standard).

Asigurarea egalității potențialelor de joncțiune este dificil de realizat în practică, întrucât presupune ca matricea soluției cu pH cunoscut să fie identică cu cea a soluției cu pH necunoscut, iar valoarea pH_S să fie cât mai apropiată de pH_X . Dacă soluțiile sunt diluate (pH în domeniul 3 – 11) și au tăria ionică sub 0,1 mol/l, potențialele de joncțiune au valori mici și se pot neglija fără a introduce erori prea mari.

În medii puternic acide sau puternic bazice, precum și în medii neapoase, potențialele de joncțiune din cele două celule au valori mari și pot fi foarte diferite. Pentru a depăși această problemă, determinarea pH-ului se poate realiza în două etape. Într-o primă etapă se determină pH-ul aproximativ al probei în raport cu un standard, S1, apoi se reiau măsurătorile în raport cu un standard S2, cu pH-ul cât mai apropiat de valoarea determinată pentru probă în prima etapă. Cea de-a doua măsurătoare este mai precisă decât prima, deoarece potențialele de joncțiune în celulele S2 și, respectiv, X au valori apropiate.

Cunoașterea exactă a pH-ului unor soluții, numite **standarde de pH** (Tabelul 5.5), a fost asigurată prin elaborarea unei proceduri experimentale, propuse de Bates și Guggenheim. Metoda a fost adoptată pe plan internațional sub denumirea de Metoda NBS și este descrisă în secțiunea următoare.

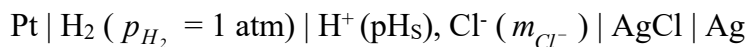
Tabelul 5.5: Standarde de pH, conform recomandărilor NBS.

Substanța	Concentrația*	pH _s la 25°C
Tartrat acid de potasiu (C ₄ H ₅ O ₆ K)	sol. saturată	3,557
Citrat biacid de potasiu (C ₆ H ₇ O ₇ K)	0,05	3,776
Ftalat acid de potasiu (C ₈ H ₅ O ₄ K)	0,05	4,008
KH ₂ PO ₄ / Na ₂ HPO ₄	0,025 / 0,025	6,865
KH ₂ PO ₄ / Na ₂ HPO ₄	0,008695 / 0,03043	7,413
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	0,01	9,180
NaHCO ₃ / Na ₂ CO ₃	0,025 / 0,025	10,012

* mol de substanță dizolvată per kg de apă

b) Metoda NBS pentru determinarea pH-ului cu electrodul de hidrogen

Metoda NBS de determinare a pH-ului cu un electrod de hidrogen utilizează o celulă fără joncțiune lichidă, având următoarea structură:



Soluția studiată conține clorură de potasiu cu concentrație cunoscută (m_{Cl^-}), care asigură funcționarea electrodului de referință. Tensiunea electromotoare a celulei de mai sus se măsoară cu precizie și se corelează cu concentrațiile ionice prin relația următoare:

$$\varepsilon_{\text{cel}} = \varepsilon_{\text{AgCl} / \text{Ag}}^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \log(f_{\text{Cl}^-} m_{\text{Cl}^-}) - 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{\text{H}^+} \quad (5.78)$$

Este util ca mărimile necunoscute (a_{H^+} și f_{Cl^-}) să fie grupate sub forma unei expresii notate cu $f(p\text{H})$, definită astfel:

$$f(p\text{H}) = -\log(a_{\text{H}^+} f_{\text{Cl}^-})$$

Prin rearanjarea relației (5.78) rezultă:

$$f(p\text{H}) = \frac{F}{2,303RT} (\varepsilon_{\text{cel}} - \varepsilon_{\text{AgCl} / \text{Ag}}^0) + \log m_{\text{Cl}^-} \quad (5.79)$$

Pentru a determina pH-ul cu ajutorul relației de mai sus, ar trebui să se cunoască coeficientul de activitate al ionului Cl^- . Cum acest lucru este imposibil, se recurge la repetarea măsurătorilor pentru valori din ce în ce mai mici ale concentrației clorurii. Prin extrapolarea graficului de corelație $f(p\text{H}) - m_{\text{Cl}^-}$, rezultă valoarea $f^o(p\text{H})$, care corespunde unei diluții infinite ($m_{\text{Cl}^-} = 0$). Pentru astfel de condiții, se poate calcula coeficientul de activitate al ionului de clor ($f_{\text{Cl}^-}^o$), cu ajutorul relației Debye-Hückel.

Ținând cont de faptul că:

$$f^o(p\text{H}) = -\log(a_{\text{H}^+} f_{\text{Cl}^-}^o) = p\text{H}_s - \log f_{\text{Cl}^-}^o, \quad (5.80)$$

se poate calcula pH-ul soluției studiate, folosind relația:

$$p\text{H} = f^o(p\text{H}) + \log f_{\text{Cl}^-}^o \quad (5.81)$$

Precizia acestei metode de determinare a pH-ului este de $\pm 0,01$ unități de pH. Metoda este foarte laborioasă și se utilizează numai pentru a măsura pH-ul soluțiilor standard sau pentru lucrări cu caracter de cercetare științifică.

c) Determinarea pH-ului cu electrodul de sticlă

Măsurarea pH-ului unei soluții, utilizând ca electrod indicator electrodul cu membrană de sticlă, se realizează cu ajutorul instrumentelor numite **pH-metre**. Aceste instrumente sunt milivoltmetre de mare precizie (precizie de cel puțin $\pm 0,001$ V), a căror scală este gradată în unități de pH, ca urmare a corelației liniare dintre pH și T.E.M. a celulei:

$$pH_{indicat} = a + b\varepsilon_{cel} \quad (5.82)$$

unde a și b sunt parametri reglabili ai pH-metrului.

Funcția de etalonare a electrodului de sticlă (ecuația 5.52), se reformulează astfel:

$$pH_{proba} = a' + b'\varepsilon_{cel}, \quad (5.83)$$

în care $a' = -\varepsilon_0 / S$ și $b' = 1 / S$ sunt parametrii celulei cu electrod de sticlă.

Etalonarea pH-metrului presupune reglarea mărimilor a și b astfel încât să fie îndeplinite condițiile $a = a'$ și $b = b'$. În acest scop se utilizează două soluții standard de pH.

Prima soluție standard se alege astfel încât pH-ul său să fie cât mai apropiat de pH-ul de zero al electrodului de sticlă. Se reglează apoi parametrul a până când valoarea indicată de instrument este pH-ul soluției standard (reglaj numit de asimetrie).

Reglarea parametrului b se face în raport cu o a doua soluție standard de pH, aceasta operație fiind denumită reglaj de pantă sau reglaj de sensibilitate.

După etalonare se poate efectua determinarea rapidă și precisă a pH-ului unui mare număr de probe fără a fi necesară recalibrarea frecventă a pH-metrului. Totuși, datorită modificării lente în timp a unor parametri, cum ar fi potențialul de asimetrie, este recomandabil să se verifice zilnic instrumentul cu ajutorul unor soluții etalon și să se repete, la nevoie, etalonarea.

O atenție specială trebuie acordată temperaturii de lucru. Este indicat ca temperatura probei să fie egală cu cea a soluțiilor etalon. În plus, trebuie să se țină seama de faptul că pH-ul unei soluții standard este ușor dependent de temperatură, abaterile fiind tabelate în lucrări de specialitate. Dacă există diferențe mari între temperatura probei și cea a soluțiilor standard, se poate recurge la corecții efectuate cu ajutorul unor reglaje speciale, cu care este prevăzut pH-metrul.

5.7.2. Metoda dreptei de calibrare

Pornind de la observația că funcția de etalonare în analiza potențiometrică este o dreaptă în coordonate $\varepsilon_{cel} = f(pX)$, anume:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_0 + S \cdot pX, \quad (5.84)$$

pentru determinarea concentrației sau activității analitului dintr-o probă se utilizează frecvent **metoda dreptei de calibrare**. Această metodă constă în prepararea unui set de soluții etalon pentru care matricea este identică cu cea a probei. Pentru fiecare soluție etalon se măsoară T.E.M. a celulei electrochimice și se reprezintă graficul de etalonare în forma $\varepsilon_{cel} - pX$. Se determină parametrii dreptei de corelație (ε_0 și S) prin metoda grafică sau prin metoda celor mai mici pătrate (Secțiunea 2.1.1). Panta dreptei de calibrare reprezintă sensibilitatea electrodului și se exprimă în funcție de panta teoretică prin relația:

$$S = \frac{\Delta \varepsilon_{cel}}{\Delta pX} = s \cdot S_t \quad (5.85)$$

Concentrația analitului se determină după măsurarea T.E.M. corespunzătoare probei, ε_x , fie prin metoda interpolării grafice, fie cu ajutorul ecuației drepte de calibrare (5.84):

$$c_{pr} = 10^{-(\varepsilon_x - \varepsilon_0)/S} \quad (5.86)$$

Metoda drepte de calibrare este simplă și se poate aplica pentru determinări analitice în flux. În cazul în care nu se poate asigura o compoziție ionică asemănătoare în soluțiile etalon și în proba de analizat, metoda poate conduce la erori semnificative datorită variației potențialului de joncțiune pe parcursul determinărilor. Un calcul simplu arată că o variație minimă a potențialului de joncțiune de ± 1 mV poate conduce la erori de cel puțin $\pm 4\%$ în determinarea activității analitului, z fiind sarcina ionului respectiv. Atunci când există dificultăți legate de reproducerea matricei, se aplică metode bazate pe variația controlată a concentrației analitului (Secțiunile 5.7.3 și 5.7.4). Aceste metode implică cunoașterea pantei electrodului (S).

5.7.3. Metoda adaosului unic de soluție standard

Datele generale asupra acestei metode au fost prezentate în Capitolul 2. În această secțiune se revine asupra acestei metode pentru a se evidenția aspectele particulare întâlnite în cazul metodei potențimetrice.

Se consideră un volum V_o din proba de concentrație necunoscută c_x . Se măsoară T.E.M. a celulei, ε_x . Pe baza funcției de etalonare (5.84) rezultă relația:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_0 - S \log c_x \quad (5.87)$$

în care S reprezintă panta drepte de etalonare, determinată așa cum s-a indicat în Secțiunea 5.7.2. Această relație se poate rescrie în forma:

$$10^{-\varepsilon_x/S} = 10^{-\varepsilon_0/S} \cdot c_x \quad (5.88)$$

sau:

$$10^{-\varepsilon_x/S} = K \cdot c_x \quad (5.89)$$

care este o funcție de corelație de forma $y = K \cdot c_x$, unde $y = 10^{-\varepsilon_x/S}$.

În continuare se adaugă în probă un volum exact măsurat (V_a , în l) din soluția unui reactiv de concentrație exact cunoscută (c_a , în mol/l). Acest reactiv se alege astfel încât, în urma adaosului, cantitatea de analit din probă să se modifice în mod previzibil. Substanța adăugată poate fi însuși analitul sau un reactiv de titrare. În primul caz, în soluție nu se produce nici o reacție chimică, dar concentrația analitului crește în mod controlat. În al doilea caz, se produce o reacție chimică între analit și reactivul adăugat, care conduce la micșorarea

concentrației analitului. Pentru simplitate se va considera că analitul reacționează cu reactivul de titrare în raport molar 1:1. Raționamentul de mai jos poate fi adaptat cu ușurință pentru cazul unui raport de reacție diferit de 1. După efectuarea adaosului, concentrația analitului în proba de analizat devine:

$$c_l = \frac{c_x V_o \pm c_a V_a}{V_o + V_a} \quad (5.90)$$

semnul + fiind asociat cazului în care se efectuează adaos de analit iar semnul - corespunde adaosului de reactiv de titrare. T.E.M. măsurată după adaos (ε_l) se corelează cu concentrația analitului printr-o relație de tipul expresiei (5.89), care conduce la relația:

$$10^{-\varepsilon_l/S} = K \cdot \frac{c_x V_o \pm c_a V_a}{V_o + V_a} \quad (5.91)$$

Notând $\Delta\varepsilon = \varepsilon_x - \varepsilon_l$, din raportul relațiilor (5.89) și (5.91) se obține relația pentru calculul concentrației analitului în probă:

$$c_x = \pm \frac{c_a V_a}{(V_o + V_a) \cdot 10^{\Delta\varepsilon/S} - V_o} \quad (5.92)$$

Dacă volumul adaosului este neglijabil în raport cu volumul inițial al probei, se poate face aproximarea $V_o + V_a \cong V_o$. Metoda prezintă dezavantajul că utilizează numai două valori experimentale, ceea ce poate determina cumulara erorilor. Pentru a evita acest inconvenient, se recomandă aplicarea metodei adaosurilor succesive, descrise în secțiunea următoare.

5.7.4. Metoda adaosurilor succesive (metoda Gran)⁶

Această metodă constă în modificarea succesivă a concentrației analitului prin adaos treptat de soluție etalon a analitului sau a unui reactiv de titrare. Pentru fiecare adaos de reactiv (V_a) se măsoară T.E.M. a celulei, ε , care se corelează cu concentrația totală a analitului, după cum rezultă din relația (5.91):

$$(V_o + V_a) \cdot 10^{-\varepsilon/S} = K \cdot (c_x V_o \pm c_a V_a) \quad (5.93)$$

Notând prin y expresia:

$$y = (V_o + V_a) \cdot 10^{-\varepsilon/S} \quad (5.94)$$

se observă corelația liniară dintre y și mărimea V_a . Panta dreptei de corelație este pozitivă în cazul adaosului de soluție etalon a analitului și negativă atunci când se adaugă soluție etalon a unui reactiv de titrare (Fig. 5.14). Prin extrapolarea graficului la $y = 0$, se obține volumul de adaos pentru care este valabilă relația:

⁶ G. Gran, *Calculation of Equivalence Volumes in Potentiometric Titration*, Disertation, Stockholm, The Royal Institute of Technology, 1981; G. Gran, *Anal. Chim. Acta*, **206** (1988) 111.

$$\left| (V_a)_{y=0} \right| \cdot c_a = c_x \cdot V_o \quad (5.95)$$

Barele verticale indică valoarea absolută a mărimii astfel încadrate.

În final se calculează concentrația analitului din probă:

$$c_x = \frac{\left| (V_a)_{y=0} \right| \cdot c_a}{V_o} \quad (5.96)$$

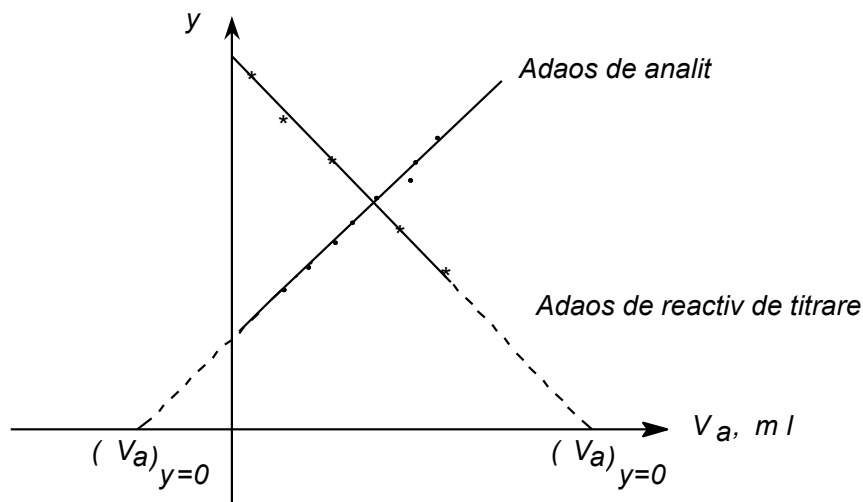


Fig. 5.14: Reprezentarea datelor experimentale conform metodei Gran.

Metodele bazate pe variația controlată a concentrației analitului necesită cunoașterea sensibilității electrodului indicator, care se determină experimental din panta drepte de etalonare reprezentate în forma $\varepsilon = f(pX)$. Această dreaptă se obține cu soluții etalon având compoziția (tăria ionică) cât mai apropiată de cea a probelor analizate, după cum s-a precizat în Secțiunea 5.7.2.

5.7.5. Titrări potențimetrice

După cum s-a menționat în Capitolul 2, analiza chimică prin metode instrumentale se poate efectua fie în varianta directă, fie în varianta indirectă. În al doilea caz, metoda potențimetrică este utilizată pentru a se urmări desfășurarea reacției de titrare în vederea determinării punctului final.

Deși metodele instrumentale de analiză au cunoscut o amplă dezvoltare și diversificare, analiza volumetrică (titrimetria) reprezintă în continuare una dintre metodele analitice cu numeroase aplicații. Principalul element de progres în acest domeniu este constituit de automatizarea metodei, cu consecințe pozitive asupra calității rezultatelor analitice și a productivității.

Automatizarea operației de titrare se realizează cu ajutorul a două componente de bază: sistemul de control asupra adaosului de titrant și sistemul de indicare a punctului final. Indicarea potențimetrică a punctului final prezintă numeroase avantaje, permițând, prin alegerea judicioasă a electrodului indicator, determinarea unui mare număr de substanțe. Electrocul indicator se poate alege

astfel încât să se poată urmări fie concentrația analitului, fie cea a titrantului sau a unui alt compus implicat în reacția de titrare (Tabelul 5.6).

Toate reacțiile de titrare cunoscute din titrimetria clasică pot fi, în principiu, adaptate pentru procedura automată, cu condiția găsirii unui sistem adecvat pentru indicarea instrumentală a punctului final.

Tabelul 5.6: Exemple de titrări potențimetrice.

<i>Analit</i>	<i>Titrant</i>	<i>Electrod indicator</i>	<i>Reacția de titrare</i>
H ⁺	OH ⁻	Electrod de sticlă ^{a)}	H ⁺ + OH ⁻ → H ₂ O
Cl ⁻	Ag ⁺	Ag AgCl Cl ⁻ ^{a)}	Cl ⁻ + Ag ⁺ → AgCl↓
F ⁻	La ³⁺	EIS pentru F ⁻ ^{a)}	3F ⁻ + La ³⁺ → LaF ₃ ↓
OH ⁻	H ⁺	Electrod de sticlă ^{b)}	H ⁺ + OH ⁻ → H ₂ O
Hg ²⁺	I ⁻	EIS pentru I ⁻ ^{b)}	Hg ²⁺ + 4I ⁻ → [HgI ₄] ₂ ⁻
SO ₄ ²⁻	Pb ²⁺	EIS pentru Pb ²⁺ ^{b)}	SO ₄ ²⁻ + Pb ²⁺ → PbSO ₄ ↓
Fe ²⁺	Ce ⁴⁺	Pt, Au ^{c)}	Fe ²⁺ + Ce ⁴⁺ → Fe ³⁺ + Ce ³⁺ ⁽⁷⁾
Fe ²⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Pt, Au ^{c)}	6Fe ²⁺ + Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ → 6Fe ³⁺ + 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O

a) Electrod indicator al concentrației analitului

b) Electrod indicator al concentrației titrantului

c) Electrod redox

În varianta sa cea mai simplă, titrarea automată presupune utilizarea unei biurete prevăzute cu o valvă acționată electromagnetic. Instrumentul de măsură este prevăzut cu un comparator de tensiune, astfel că, atunci când tensiunea celulei indicatoare este egală cu o valoare prestabilită, corespunzătoare punctului final, biureta se închide automat.

Titratorele avansate (Fig 5.15) includ o pompă dozatoare, acționată mecanic. Semnalul provenit de la electrodul indicator se înregistrează ca funcție de volumul de titrant iar punctul de echivalență se determină pe curba de titrare astfel obținută.

Înregistrarea numerică a datelor, cu ajutorul unui sistem de calcul, permite prelucrarea lor ulterioară pentru înlăturarea fluctuațiilor întâmplătoare (zgomot), derivarea (Secțiunea 2.1.2) sau prelucrarea prin metoda Gran (Secțiunea 5.6.4). În acest fel, se îmbunătățesc apreciabil precizia și acuratețea rezultatelor. În plus, titratorul poate fi prevăzut cu un schimbător automat de probe care urmează a fi titrate fără intervenția directă a unui operator (procedura de lucru *in line*). Programe de calcul mai complexe realizează prelucrarea avansată a datelor și prezentarea lor sub forma buletinelor de analiză.

⁷Primele studii legate de utilizarea sulfatului de ceriu în analiza chimică au fost realizate de Ion Atanasiu (1894 - 1978), Profesor de Electrochimie la Școala Politehnică din București, considerat ca fiind fondatorul cerimetriei (A. Călușaru și Em. Bratu, *Rev. Roum. Chim.*, **25** (1980) 3).

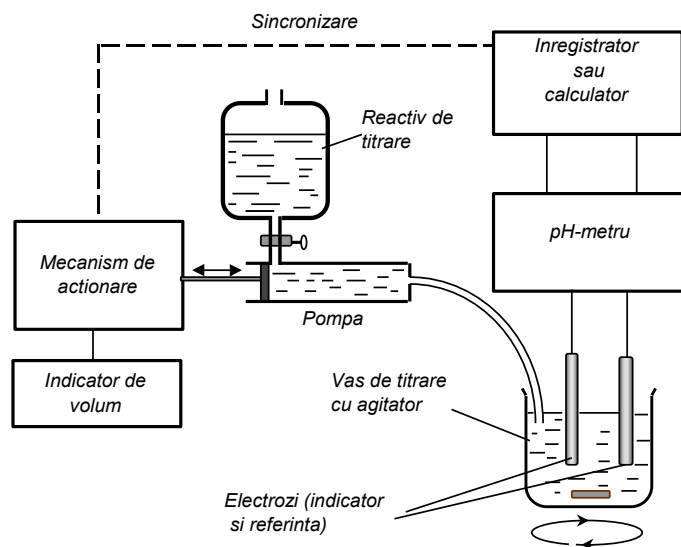


Fig. 5.15: Schema unui titrator automat.

Asemănător din punct de vedere constructiv este instrumentul cunoscut ca **pH-stat**. Cu ajutorul pompei dozatoare, acționate automat, acest instrument adaugă probei o soluție de acid sau bază tare, astfel încât pH-ul să se mențină la o valoare prestabilită. Prin înregistrarea volumului adăugat în funcție de timp, se poate măsura viteza de reacție pentru reacții cu formare de ioni H^+ sau OH^- . pH-statul este larg utilizat pentru studiul reacțiilor catalizate de enzime sau a reacțiilor de hidroliză în chimia organică.

Probleme

1. La etalonarea unui pH-metru au rezultat datele din tabelul de mai jos:

pH (25 °C)	2,04	7,05	9,205
ε_{cel} (mV)	+258,0	-37,5	-164,5

După încheierea etapei de etalonare, pentru o probă de apă reziduală s-a măsurat tensiunea electromotoare ca fiind $\varepsilon_{cel} = + 20,5$ mV. Să se determine sensibilitatea electrodului și pH-ul probei.

2. Pentru a determina conținutul de anion F^- dintr-o probă de apă reziduală cu volumul $V_o = 10$ ml s-a aplicat metoda potențiometrică, utilizând în acest sens un electrod indicator al ionului F^- . Tensiunea electromotoare a celulei electrochimice constituite a fost 66,2 mV. Într-o altă probă de apă reziduală, având același volum, se adaugă 1 ml soluție etalon de F^- de concentrație 0,0207 mol/l, după care se măsoară o tensiune electromotoare de 28,6 mV. Să se calculeze concentrația anionului F^- în probă, cunoscând panta electrodului $S = 59,1$ mV/unitate pF.
3. Tensiunea electromotoare a unei celule electrochimice, în care electrodul indicator este un EIS pentru S^{2-} , măsurată într-o probă necunoscută, conținând ionul S^{2-} , cu volumul $V_o = 100$ ml, este - 845 mV. După adăugarea în probă a 1 ml soluție $AgNO_3$ 0,1 mol/l, tensiunea electromotoare a celulei s-a măsurat ca fiind - 839 mV. Care este concentrația anionului S^{2-} în proba inițială? Se consideră $s = 1,00$ iar temperatura este 25 °C.
4. Să se calculeze activitatea ionilor de Na^+ într-o probă conținând calciu, dacă eroarea produsă la analiza Ca^{2+} cu un EIS pentru calciu este de 10%. Se consideră activitatea ionului de Ca^{2+} 10^{-3} mol/l, coeficientul $s = 1,00$ iar temperatura de 25 °C. Coeficientul de selectivitate al membranei în raport cu ionul de Na^+ este $k_{Na} = 0,002$.

Bibliografie

1. R. G. Compton, G. H. W. Sanders, *Electrode Potentials*, Oxford University Press, Oxford, 1996.
2. Florinel-Gabriel Bănică, *Potentiometric Sensors*, în *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley, Chichester, 2012, Cap. 10.
3. P. L. Bailey, *Analysis with Ion-Selective Electrodes*, Heyden, London, 1980.
4. K. Cammann, *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden: eine Einführung*, Springer, Berlin, 1977; *Working with Ion-Selective Electrodes: Chemical Laboratory Practice*, Springer, Berlin, 1979.
5. A. K. Covington, *Ion-Selective Electrode Methodology*, CRC Press, Boca Raton, 1979.
6. V. Coșofreț, *Membrane Electrodes in Drug-Substances Analysis*, Pergamon Press, Oxford, 1982.
7. H. Freiser, *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*, Plenum Press, New York, 1978.
8. J. Havas, *Ion- and Molecule-Selective Electrodes in Biological Systems*, Springer, Berlin, 1985.
9. J. Koryta, *Ion-Selective Electrodes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1975.
10. J. Koryta, K. Stulík, *Ion-Selective Electrodes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1983.
11. W. E. Morf, *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*, Elsevier, Amsterdam, 1981.
12. R. C. Thomas, *Ion-Sensitive Intracellular Microelectrodes: How to Make and Use Them*, Academic Press, London, 1978.
13. D. G. Davis, *Potentiometric Titrations*, în C. L. Wilson, D. W. Wilson (coord.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. IIA, Elsevier, Amsterdam, 1964, p. 65 - 173.
14. G. Svehla, *Automatic Potentiometric Titrations*, Pergamon Press, 1978.
15. E. P. Serjeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations*, Wiley, New York, 1984. Ediția a II-a , Krieger Publishers, Malabar, Fla, 1991.
16. H. Galster, *pH Measurement: Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation*, VCH, Weinheim, 1991.

17. G. F. Blackburn, *Chemically Sensitive Field Effect Transistors*, în A. P. F. Turner, I. Karube. G. Wilson (coord.), *Biosensors: Fundamental and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1987, p. 481.
18. P. Bergveld, A. Sibbald, *Analytical and Biomedical Applications of Ion-Selective Field Effect Transistor*, în G. Svehla (coord.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. 23, Elsevier, Amsterdam, 1988.
19. I. Lundström, A. van den Berg, B. H. van der Schoot, H. H. van den Vlekkert, M. Armgarth, *Field Effect Chemical Sensors*, în W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel (coord.), *Sensors: A Comprehensive Survey*, Vol. 2, Part I, VCH Wienheim, 1991, p. 467.

CAPITOLUL 6

METODE VOLTAMETRICE DE ANALIZĂ

În cazul metodelor potențiometrice de analiză, prezentate în Capitolul 5, semnalul analitic este reprezentat de tensiunea electromotoare generată de celula electrochimică în condiții de echilibru, adică pentru o valoare nulă a curentului electric.

O categorie aparte a metodelor electroanalitice este reprezentată de metodele de tip electrolitic: voltametria și coulometria, care sunt prezentate în capitolele 6, respectiv 7. În cazul acestor metode se asigură desfășurarea unui proces de electroliză furnizând sistemului energie de la o sursă externă.

Metodele voltametrice de analiză au la bază măsurarea curentului electrolitic generat printr-o reacție electrochimică la care participă direct sau indirect analitul. Electrocul la nivelul căruia are loc această reacție se numește electrod de lucru, și se caracterizează prin aceea că are o suprafață extrem de mică (de ordinul mm^2 sau μm^2). Din această cauză, curentul electrolitic înregistrat este de ordinul μA sau chiar mai mic. În conformitate cu legile electrolizei, cantitatea de substanță transformată prin reacția electrochimică este neglijabilă și nu se produc schimbări semnificative în compoziția soluției pe durata experimentului.

Aplicarea practică a acestor metode presupune înregistrarea și interpretarea **curbelor de polarizare**, reprezentând dependența între curent și potențial.

Celula electrochimică utilizată poartă numele de **celulă voltametrică** și include un **electrod de lucru** și un **electrod de referință**. Ansamblul electrozilor se poate completa cu un **electrod auxiliar** atunci când căderea de tensiune ohmică pe celulă este mai mare de 1 mV.

Electrodul de lucru (având potențialul notat ε) poate avea forme și dimensiuni diferite, fiind confecționat din metal inert (Pt, Au), grafit pirolitic sau carbon vitros, materiale semiconductoare (oxid de staniu sau indiu), mercur (picătură de mercur sau film de mercur depus pe un suport metalic) sau este un electrod cu suprafața modificată. Suprafața electrodului de lucru este relativ mică, motiv pentru care electrodul este polarizabil. În această varietate de tipuri de materiale utilizate pentru confecționarea electrodului de lucru se distinge

electrodul de mercur. Pentru acesta, domeniul de potențiale de reducere accesibil este deosebit de larg comparativ cu cel înregistrat pe celelalte materiale, deoarece supratensiunea de descărcare a hidrogenului pe mercur este foarte mare. Limita anodică a domeniului de potențiale pentru electrodul de mercur este determinată de potențialul redox al sistemului $\text{Hg}/\text{Hg}_{22+}$. În plus, în cazul electrodului de mercur picurător, prin reînnoirea periodică a electrodului, studiile nu sunt perturbate prin contaminarea suprafeței electrodului cu produșii reacției electrochimice.

Electrodul de referință (având potențialul notat ε_{ref}) se alege astfel încât potențialul său să nu varieze în mod semnificativ, chiar dacă este străbătut de un curent de intensitate moderată. Cu alte cuvinte, electrodul de referință trebuie să fie un electrod nepolarizabil.

Dacă se aplică celulei electrolitice o tensiune electrică U , atunci potențialele de electrod vor satisface condiția:

$$U = \varepsilon_{ref} - \varepsilon$$

Deoarece potențialul electrodului de referință este constant, rezultă că orice variație a tensiunii U are drept urmare doar modificarea potențialului electrodului de lucru. În acest fel, potențialul electrodului de lucru poate fi variat după un anumit program, pentru a studia modul în care curentul electrolitic depinde de potențial. Exemple de curbe de variație a potențialului în timp sunt prezentate în Fig. 6.1.

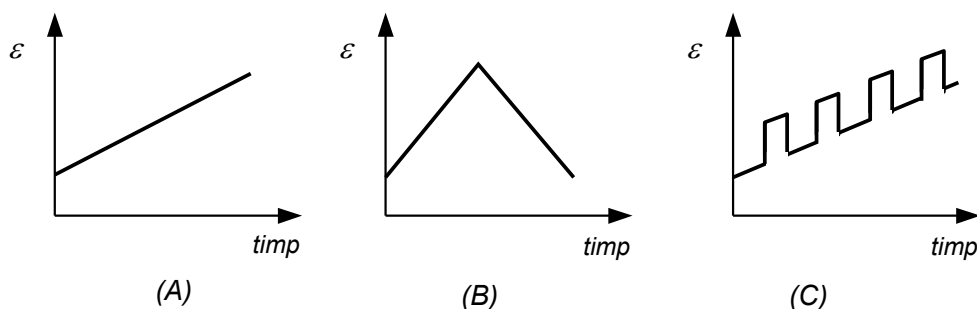


Fig. 6.1: Modele de programare a variației în timp a potențialului electric aplicat celulei voltametrice în cazul următoarelor metode: (A) polarografie și voltametrie cu baleiaj linear; (B) voltametrie ciclică; (C) puls-polarografie diferențială.

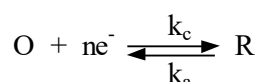
6.1. Curbe de polarizare pentru procese de electrod reversibile

Un proces electrochimic implică o succesiune de etape, etapa principală fiind reacția cu transfer de electroni, care are loc la interfața electrod-soluție și deci, are un caracter heterogen. Alte etape în desfășurarea reacției electrochimice sunt procesele de transport (migrare, difuziune și convecție) și reacțiile chimice în fază omogenă cuplate cu reacția electrochimică. În această secțiune se va face

o scurtă prezentare a datelor teoretice utile pentru a explica forma curbelor de polarizare curent – potențial în cazul proceselor de electrod simple, frecvent întâlnite în metodele electrochimice de analiză, cu scopul final de a introduce noțiunile teoretice necesare pentru prezentarea aplicațiilor analitice ale metodelor voltametrice. Aspectele legate de cinetica reacțiilor electrochimice sunt abordate în detaliu în Secțiunea 6.2.

6.1.1. Viteza de reacție a unui proces de electrod

Se va considera cazul tipic al unei reacții de electrod fără transformări chimice precedente sau posterior transferului electronic:



k_c și k_a reprezintă constantele de viteză pentru reducere (reacția catodică) și, respectiv, oxidare (reacția anodică). Fiecare dintre cele două reacții parțiale se poate desfășura cu o viteză proprie, definită conform principiilor generale ale cineticii chimice, după cum urmează:

$$v_c = -\frac{I}{A} \cdot \frac{dN_O}{dt} = \frac{I}{A} \cdot \frac{dN_R}{dt} \quad (6.1)$$

$$v_a = -\frac{I}{A} \cdot \frac{dN_R}{dt} = \frac{I}{A} \cdot \frac{dN_O}{dt} \quad (6.2)$$

unde N_O și N_R reprezintă numărul de moli transformați pentru speciile O și respectiv R. În relațiile de mai sus, derivata reprezintă cantitatea de substanță transformată în unitatea de timp. Derivata se raportează la suprafața electrodului, A , pentru a se obține o valoare independentă de acest parametru. Semnul "-" a fost introdus pentru ca valoarea vitezei de reacție să fie pozitivă, deoarece derivatele dN_O/dt în relația (6.1), respectiv dN_R/dt în relația (6.2), au semn negativ, ca urmare a scăderii în timp a numărului de moli de reactant O, respectiv R.

Recurgând din nou la principiile generale ale cineticii chimice, rezultă că viteza de reacție este proporțională cu concentrația reactantului, constanta de proporționalitate fiind reprezentată de constanta de viteză respectivă:

$$v_c = k_c \cdot c_{O,i} \quad (6.3)$$

$$v_a = k_a \cdot c_{R,i} \quad (6.4)$$

Indicii "i" atașați simbolului pentru concentrație arată că trebuie luată în considerare valoarea concentrației la interfața electrod-soluție, acesta fiind locul de desfășurare a reacției electrochimice. În condițiile desfășurării reacției electrochimice, la interfața electrod-soluție are loc formarea sau dispariția unor specii chimice. Rezultă că, în general, concentrațiile speciilor O și R la interfață sunt diferite de concentrațiile acelorași specii în volumul soluției, marcate prin indicii "s", ceea ce se exprimă prin relațiile:

$$c_{O,i} \neq c_{O,s} \quad (6.5)$$

$$c_{R,i} \neq c_{R,s} \quad (6.6)$$

În Tabelul 6.1 se prezintă comparativ caracteristicile cinetice ale reacțiilor chimice în sistem omogen și cele ale reacțiilor electrochimice. Cele din urmă au un caracter heterogen, ceea ce se reflectă în definiția vitezei de reacție ca și în unitățile de măsură pentru viteza de reacție și constanta de viteză.

Tabelul 6.1: Comparație între caracteristicile cinetice ale reacției chimice în sistem omogen și cele ale reacției electrochimice, ca proces în sistem heterogen.

	Sistem omogen	Reacție electrochimică
Reacția	$Q \xrightarrow{k} P$	$O + ne^- \xrightarrow{k_c} R$ $R \xrightarrow{k_a} O + ne^-$
Viteza de reacție (definiție) [#]	$v = -\frac{1}{V} \frac{dN_Q}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_P}{dt}$	$v_c = -\frac{1}{A} \cdot \frac{dN_O}{dt} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dN_R}{dt}$
Unități de măsură	$mol \cdot m^{-3} s^{-1}$	$mol \cdot m^{-2} s^{-1}$
Influența concentrației	$v = k \cdot c$	$v_c = k_c \cdot c_{O,i}$
Constanta de viteză (unități de măsură)	s^{-1}	$m \cdot s^{-1}$ sau $cm \cdot s^{-1}$

[#]) V - volumul sistemului; A - suprafața electrodului

În cazul unei reacții reversibile viteza de reacție totală, v , se exprimă astfel:

$$v = v_c - v_a = k_c c_{O,i} - k_a c_{R,i} \quad (6.7)$$

Dacă sistemul se află în stare de echilibru, $v_c = v_a$, iar viteza totală de reacție este nulă.

6.1.2. Semnificația cinetică a curentului electrolitic

Se disting două tipuri de reacții electrochimice (Fig. 6.2), anume **reacții catodice** sau de reducere, care determină apariția unui curent catodic (Fig. 6.2 (a)) și **reacții anodice** sau de oxidare, care determină apariția curentului anodic (Fig. 6.2 (b)). În continuare vom adopta, prin convenție, semnul “+” pentru

curentul catodic și semnul “-” pentru curentul anodic. Această convenție este conformă cu convenția polarografică, larg adoptată în literatura de specialitate¹.

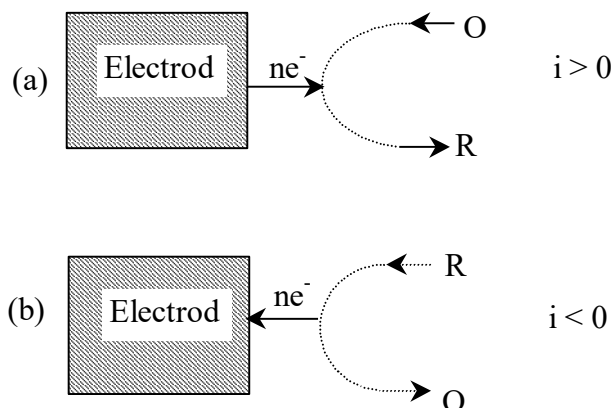


Fig. 6.2: Reprezentarea schematică a proceselor cu transfer de sarcină de tip catodic (a) și respectiv anodic (b).

Conform definiției generale a curentului electric, **curentul electrolitic** este dat de cantitatea de electricitate care traversează celula electrochimică în unitatea de timp:

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (6.8)$$

Pe de altă parte, conform legilor electrolizei (Faraday), $Q = nFN$, unde N reprezintă numărul de moli de substanță redusă sau oxidată. Rezultă de aici relația:

$$i = nF \frac{dN}{dt} \quad (6.9)$$

Numărul de moli de substanță (O sau R) transformați prin reacția electrochimică în unitatea de timp și pe unitatea de suprafață de contact electrod-soluție reprezintă tocmai viteza de reacție, v . Rezultă următoarea relație generală între curentul electrolitic și viteza de reacție:

$$i = nFAv \quad (6.10)$$

care arată că intensitatea curentului electrolitic este direct proporțională cu viteza reacției electrochimice.

Mărimea cinetică accesibilă determinărilor experimentale este curentul electrolitic total, care este proporțional cu viteza de reacție totală, definită conform relației (6.7). Ca urmare, curentul electrolitic are forma:

¹ Conform convenției IUPAC curentul anodic (pentru procese de oxidare) se marchează cu semnul “+”, iar curentul catodic (pentru procese de reducere) se marchează cu semnul “-”.

$$i = nAFv_c - nAFv_a \quad (6.11)$$

În mod formal, pe baza relației (6.11), se poate considera că intensitatea totală este egală cu suma algebrică a două componente: **curentul catodic** (i_c) și **curentul anodic** (i_a):

$$i = i_c + i_a \quad (6.12)$$

în care:

$$i_c = nFAv_c \text{ (curent catodic sau de reducere, } i_c > 0) \quad (6.13)$$

$$i_a = -nFAv_a \text{ (curent anodic sau de oxidare, } i_a < 0) \quad (6.14)$$

Dacă reacția electrochimică se află la **echilibru** ($v_c = v_a$), pe baza relațiilor (6.13) și (6.14) rezultă că **starea de echilibru** a unei reacții electrochimice se caracterizează prin valoare nulă a curentului electrolitic total. În aceste condiții, concentrațiile speciilor O și R la suprafața electrodului sunt identice cu concentrațiile respective din volumul soluției:

$$(c_{O,i})_{eq} = c_{O,s} \quad (6.15)$$

$$(c_{R,i})_{eq} = c_{R,s} \quad (6.16)$$

Uneori este mult mai util să se folosească, în locul curentului electrolitic, **densitatea de curent**, j , definită ca raportul între intensitatea curentului și suprafața electrodului:

$$j = i / A \quad (6.17)$$

Altfel spus, densitatea de curent (în A/cm²) reprezintă intensitatea curentului electrolitic pentru cazul în care suprafața electrodului este egală cu unitatea. Fig. 6.3 prezintă în mod schematic componentele densității de curent total, j :

$$j = j_c + j_a \quad (6.18)$$

unde cele două componente rezultă a fi:

$$j_c = nFv_c = nFk_c c_{O,i} \quad (6.19)$$

$$j_a = -nFv_a = -nFk_a c_{R,i} \quad (6.20)$$

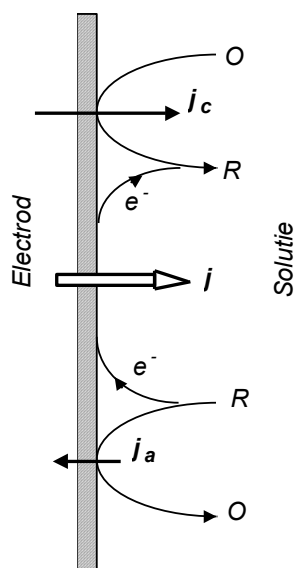


Fig. 6.3: Reprezentarea schematică a componentelor densității de curent la interfața electrod-soluție.

6.1.3. Starea de polarizare a unei semicelule

În condiții de echilibru, potențialul de electrod (ε_{eq}) se corelează cu concentrațiile speciilor O și R prin ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon_{eq} = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{O,s}}{c_{R,s}} \quad (6.21)$$

Dacă însă are loc o reacție electrochimică în condiții de neechilibru, atunci concentrațiile reactantului și produsului la suprafața electrodului se modifică. Conform relației lui Nernst, în care se introduc valorile pentru $c_{O,i}$ și $c_{R,i}$, potențialul de electrod are o valoare ε , diferită de ε_{eq} . Pentru a indica abaterea reacției de la starea de echilibru s-a introdus noțiunea de **supratensiune** (η), definită prin relația (6.22):

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_{eq} \quad (6.22)$$

Starea de neechilibru a sistemului (când $\eta \neq 0$) este denumită și **stare de polarizare** iar electrodul aflat în această stare este un **electrod polarizat**. Se poate spune deci că supratensiunea indică gradul de polarizare a unui electrod. În cazul metodelor voltametrice de analiză se utilizează electrozi de lucru polarizabili, spre deosebire de metodele potențimetrice, care solicită utilizarea electrozilor nepolarizabili, semnalul analitic fiind în acest caz potențialul de electrod măsurat în condiții de echilibru (detalii asupra acestor noțiuni se găsesc în Secțiunea 6.2).

Starea de neechilibru (de polarizare) este starea în care reacțiile opuse (parțiale) au viteze diferite. Cu alte cuvinte, reacția de reducere se desfășoară mai rapid decât reacția de oxidare sau invers. Experimental, starea de polarizare se

poate impune fie prin metoda potențiostatică, fie prin metoda amperostatică. Metoda potențiostatică presupune impunerea unui potențial de electrod cu o valoare diferită de ε_{eq} , ceea ce determină desfășurarea cu viteze diferite a reacțiilor directe și inverse și deci un curent electrolitic nenul. Metoda amperostatică (galvanostatică) implică impunerea unui curent electrolitic nenul, ceea ce determină modificarea potențialului la o valoare diferită de valoarea de echilibru.

Supratensiunea poate fi catodică ($\eta < 0$) sau anodică ($\eta > 0$). Atunci când supratensiunea este foarte mare, reacția decurge unidirecțional. Astfel, la supratensiune catodică mare, reacția anodică decurge practic cu viteză nulă și, deci, curentul electrolitic total este determinat de curentul catodic. Similar, la supratensiune anodică mare, curentul electrolitic este determinat numai de componenta anodică. Aceste observații sunt valabile atât pentru sisteme rapide, cât și pentru sisteme lente. Mai multe detalii asupra cineticii reacțiilor electrochimice sunt prezentate în Secțiunea 6.2.

6.1.4. Influența fenomenelor de transport asupra proceselor electrochimice

S-a arătat anterior că intensitatea curentului electrolitic depinde de concentrația reactantului la interfața electrod-soluție. Deoarece această mărime are o relevanță analitică minoră, este important să se deducă relația între curent și concentrația analitică propriu-zisă, în condițiile în care aceasta nu este modificată semnificativ de procesul de electroliză (curent foarte mic, durată scurtă a experimentului). În acest scop, se va recurge la legile care guvernează transportul de substanță între interfață și soluție, atunci când echilibrul este perturbat de o reacție electrochimică:



Pentru simplificarea tratării, se va considera că R nu este prezent inițial, iar cantitatea formată pe parcursul experimentului este neglijabilă ($c_{R,s} = 0$). Așa cum s-a precizat mai sus, atunci când sistemul O/R se află în condiții de polarizare, concentrațiile la suprafața electrodului ale speciilor implicate în reacția electrochimică vor fi diferite de cele din volumul soluției. Diferențele de concentrație create între zona interfeței electrod - soluție și volumul soluției determină difuziunea substanțelor O, respectiv R, din zonele mai concentrate spre zonele diluate, așa cum indică săgețile din Fig. 6.4. Reamintim că difuziunea este un proces spontan, care se produce în orice sistem cu o distribuție neuniformă a concentrațiilor și care tinde să readucă sistemul la starea omogenă. În cazul unei reacții electrochimice, se produc simultan două procese cu efecte opuse: (i) reacția electrochimică propriu-zisă, care tinde să producă variații ale concentrației cu distanța (Fig. 6.4) și (ii) difuziunea, care tinde să compenseze distribuția neuniformă a concentrațiilor.

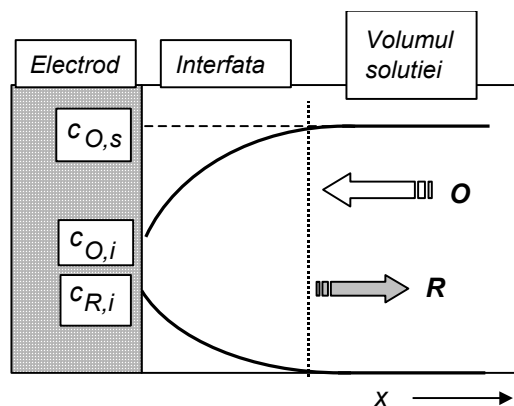


Fig. 6.4: Profilul de concentrație a speciilor O și R în soluție. Prin x s-a notat distanța de la electrod, măsurată după o direcție perpendiculară pe suprafața acestuia.

În continuare se va considera situația în care transportul de substanță în soluție se realizează exclusiv prin difuziune, deci soluția nu este supusă agitării mecanice (regim neconvectiv) iar participarea cuplului O/R la transportul prin migrare este practic neglijabilă deoarece în soluție se află un electrolit indiferent în exces.

Se definește **fluxul masic**, J (în $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) ca fiind cantitatea de substanță (în moli) care traversează în unitatea de timp o secțiune având aria egală cu unitatea:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} \quad (6.23)$$

Pentru cazul particular al reacției electrochimice, este important să se definească fluxul de substanță O care ajunge la suprafața electrodului (la $x = 0$ în Fig. 6.4), unde se desfășoară reacția electrochimică:

$$(J_O)_{x=0} = \frac{1}{A} \frac{dN_O}{dt} \quad (6.24)$$

Acesta este egal cu fluxul de substanță R, produsă la suprafața electrodului:

$$(J_R)_{x=0} = \frac{1}{A} \frac{dN_R}{dt} \quad (6.25)$$

Corelând relațiile (6.1) și (6.13) cu relația (6.24), rezultă următoarea corelație între curentul electrolitic și fluxul masic la suprafața electrodului:

$$i_c = -nAF(J_O)_{x=0} \quad (6.26)$$

Deoarece cantitatea de substanță O transformată în unitatea de timp este egală cu cantitatea de substanță R produsă în unitatea de timp, relația (6.26) se reformulează astfel:

$$i_c = nAF(J_R)_{x=0} \quad (6.27)$$

Pentru a stabili corelația dintre curentul electrolitic și concentrațiile speciilor O și R la suprafața electrodului și în volumul soluției se vor lua în considerare **ecuațiile difuziunii** (legile lui Fick, Fig. 6.5). Pentru cazul difuziunii monodimensionale către o suprafață plană, legile difuziunii se exprimă prin relațiile următoare:

$$\text{- Prima lege a lui Fick: } J(t) = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad (6.28)$$

$$\text{- A doua lege a lui Fick: } \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial J(t)}{\partial x} \quad (6.29a)$$

$$\text{sau } \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (6.29b)$$

în care D reprezintă coeficientul de difuziune al speciei transportate prin difuziune, exprimat în $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, caz în care concentrația se exprimă în mmol/l . Derivata din membrul drept al ecuației (6.28) poartă numele de gradient de concentrație. Prima lege a difuziunii arată că fluxul este direct proporțional cu gradientul de concentrație, constanta de proporționalitate fiind coeficientul de difuziune. Semnul "-" indică faptul că fluxul este dirijat în sensul opus sensului de creștere a concentrației.

A doua lege a difuziunii exprimă faptul că acumularea de substanță într-un volum infinitesimal este proporțională cu variația (gradientul) fluxului în punctul considerat.

Element de volum cu suprafața de 1 cm^2 , grosimea $\partial x \text{ cm}$ și volumul $\partial V = 1 \cdot \partial x \text{ cm}^3$, între două straturi de soluție cu concentrațiile c și, respectiv, $c + \partial c$.

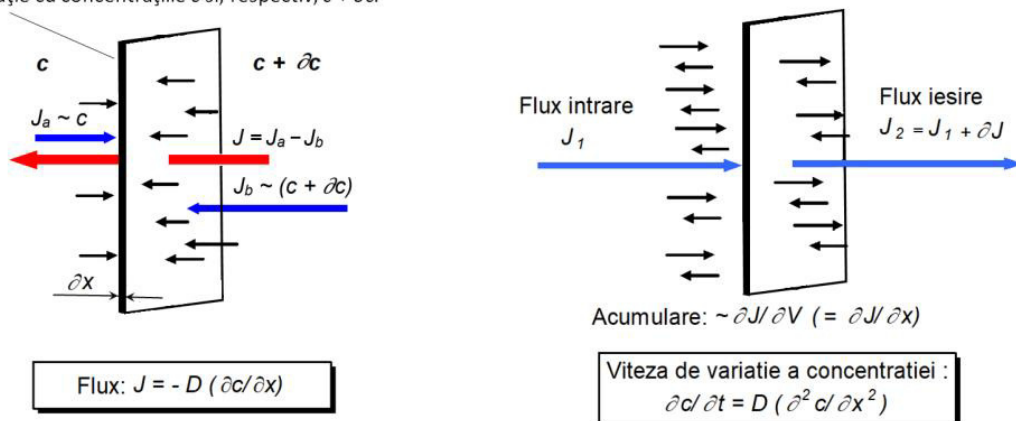


Fig. 6.5: Deducerea ecuațiilor difuziunii.

Regimul staționar de difuziune se realizează atunci când se asigură condiția:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (6.30a)$$

ceea ce implică următoarele relații:

$$\begin{cases} \forall x, & c(x) = \text{const.} \\ \forall t, & J(t) = \text{const.}, \text{ deci } i(t) = \text{const.} \\ J_O = -J_R \end{cases}$$

Regimul nestaționar de difuziune se caracterizează prin starea descrisă de ecuația:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \neq 0 \quad (6.30b)$$

ceea ce implică relațiile:

$$\begin{cases} c(x,t) \neq \text{const.} \\ J = J(t) \Rightarrow i = i(t) \end{cases}$$

După cum rezultă din relațiile de mai sus, se poate stabili cu ușurință corelația dintre curent și derivatele concentrației în funcție de timp și distanță. Pentru scopuri analitice este însă necesar să se cunoască relația între curent și concentrația propriu-zisă a analitului în probă. Aceasta presupune rezolvarea ecuațiilor diferențiale ale difuziunii, ținând seama de condițiile inițiale și la limită:

Condiții inițiale, la $t = 0$ (înainte de începerea electrolizei):

$$\begin{cases} c_{O,i} = c_{O,s} \\ c_{R,i} = c_{R,s} \end{cases}$$

Condiții limită (la suprafața electrodului și respectiv la o distanță foarte mare de suprafață, unde concentrația nu este influențată de reacția electrochimică):

$$\text{- pentru } x = 0, \quad i_c = nAFD_O \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (6.31)$$

$$\text{- pentru } x \rightarrow \infty, \quad c_{O,i} = c_{O,s}$$

Pentru a rezolva ecuațiile difuziunii se va recurge, în continuare, la o metodă aproximativă (metoda lui Nernst), care are avantajul unei tratări matematice simple. Această metodă folosește următoarele ipoteze simplificatoare:

① Variația de concentrație are loc numai într-un strat de soluție învecinat cu electrodul (numit **strat de difuziune**) având grosimea δ_O . Pentru a defini grosimea stratului de difuziune (Fig. 6.6) se trasează tangenta la profilul de concentrație real, în punctul pentru care $x = 0$. Limita stratului de difuziune se află la intersecția tangentei cu orizontala corespunzătoare concentrației $c_{O,s}$. În stratul de difuziune (adică pentru $x < \delta_O$) concentrația speciei O este mai mică decât concentrația sa analitică, în vreme ce concentrația speciei R este mai mare decât concentrația sa analitică, așa cum s-a indicat prin reprezentarea profilului de concentrație al celor două specii în Fig. 6.4. În volumul soluției ($x \geq \delta_O$) concentrațiile speciilor O și R sunt egale cu concentrațiile analitice respective.

② În stratul de difuziune concentrațiile variază liniar (Fig. 6.6).

③ Transportul de substanță în stratul de difuziune se realizează exclusiv prin difuziune, convecția putând fi prezentă numai pentru $x \geq \delta_O$.

④ Procesele de electrod decurg în regim staționar. Aceste condiții se realizează cu bună aproximație dacă soluția este supusă agitării cu o viteză constantă.

Pe baza acestui model simplificat se calculează cu ușurință gradientul de concentrație în stratul de difuziune:

$$\left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{0 < x < \delta} = \frac{c_{O,s} - c_{O,i}}{\delta_O} \quad (6.32)$$

Ca urmare, fluxul masic, exprimat de prima lege a lui Fick, devine:

$$(J_O)_{x=0} = -\frac{D_O}{\delta_O} (c_{O,s} - c_{O,i}) \quad (6.33a)$$

Se va nota în continuare prin mărimea m_O raportul:

$$m_O = \frac{D_O}{\delta_O} \quad (6.33b)$$

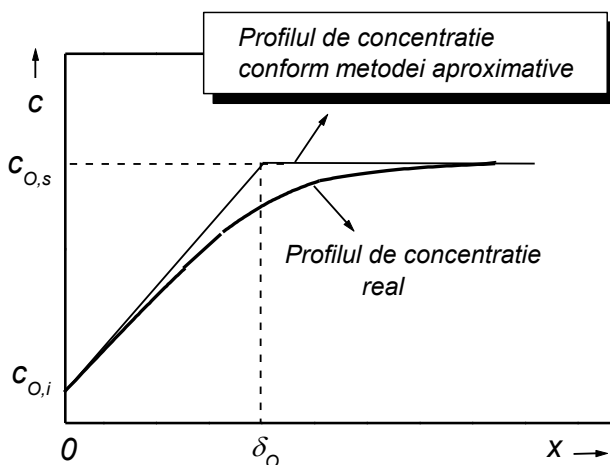


Fig. 6.6: Variația concentrației speciei O în stratul de difuziune și în volumul soluției.

Această mărime se numește **coeficient de transfer de masă** pentru specia O și are valoare constantă în anumite condiții experimentale date, fiind determinată de vâscozitatea soluției și de temperatură. În determinările în regim hidrodinamic coeficientul de transfer de masă depinde și de viteza de curgere a soluției în raport cu suprafața electrodului. În mod analog se definește coeficientul de transfer de masă pentru specia R, $m_R = D_R / \delta_R$. Ca urmare, pe baza relației (6.33a) rezultă următoarea expresie a curentului electrolitic de reducere:

$$i_c = nAFm_O(c_{O,s} - c_{O,i}) \quad (6.34)$$

Într-un mod analog se poate deduce corelația curent – concentrație pentru un proces anodic:

$$i_a = -nAFm_R(c_{R,s} - c_{R,i}) \quad (6.35)$$

6.1.5. Curenți-limită difuzionali

Se consideră reacția catodică:



Viteza reacției de electrod depinde de potențialul electrodului de lucru iar modul în care se corelează aceste mărimi este ilustrat prin setul de reprezentări din Fig. 6.7, care prezintă profilul de concentrație pentru specia O la diverse potențiale de electrod.

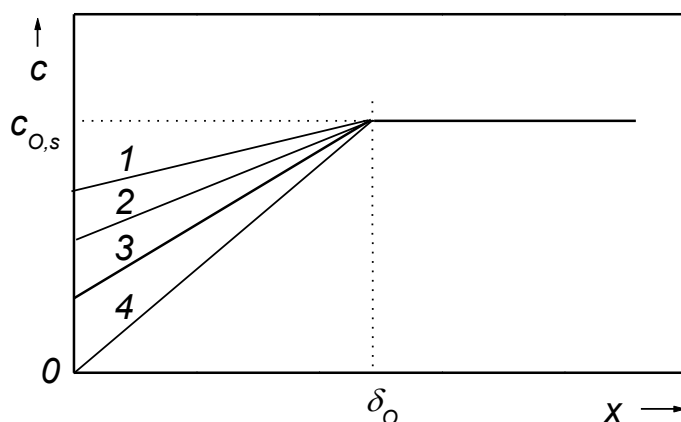


Fig. 6.7. Profilul de concentrație a speciei O la diverse potențiale de electrod. Supratensiunea catodică crește (în valoare absolută) de la 1 la 4.

Pe măsură ce potențialul aplicat devine mult mai mic decât potențialul de echilibru ($\eta < 0$), viteza reacției catodice crește exponențial până atinge o valoare limită maximă. În aceste condiții, concentrația speciei O la suprafața electrodului

se micșorează până când $c_{O,i} \rightarrow 0$ (curba 4, Fig. 6.7). Micșorarea concentrației speciei O la suprafața electrodului determină creșterea fluxului de substanță până la o valoare maximă, corespunzătoare situației $c_{O,i} \approx 0$. Curentul înregistrat în aceste condiții poartă numele de **curent-limită de difuziune catodic** ($i_{c,d} = (i_c)_{\eta \rightarrow \infty}$). Pe baza relației (6.34) se deduce următoarea expresie a curentului limită de difuziune catodic:

$$i_{c,d} = nAFm_O c_{O,s} \quad (6.36)$$

Dacă se consideră desfășurarea reacției anodice:



rezultă că atunci când $\varepsilon > \varepsilon_{eq}$, viteza reacției anodice se mărește, ceea ce determină micșorarea concentrației speciei R la suprafața electrodului, $c_{R,i}$. Atunci când $\eta \rightarrow \infty$, viteza de reacție atinge valoarea maximă posibilă, ceea ce determină un flux maxim de substanță R. În aceste condiții se înregistrează **curentul-limită de difuziune anodic** ($i_{a,d} = (i_a)_{\eta \rightarrow \infty}$) care se exprimă prin relația:

$$i_{a,d} = -nAFm_R c_{R,s} \quad (6.37)$$

Curentul-limită de difuziune (anodic sau catodic) prezintă câteva particularități, anume, este independent de potențialul de electrod, este proporțional cu fluxul maxim posibil în sistem și este direct proporțional cu concentrația analitică a speciei supuse transformării electrolitice. Această ultimă caracteristică constituie baza pentru determinări analitice prin metode voltametrice.

6.1.6. Ecuația curbei de polarizare în regim staționar

Se consideră reacția de electrod reversibilă, care implică participarea cuplului redox O/R:



Se presupune că în soluție sunt prezente ambele componente ale cuplului redox iar potențialul de electrod este apropiat (dar nu egal) de potențialul de echilibru. Sistemul se află în condiții de neechilibru și, ca urmare, se produce modificarea concentrațiilor la suprafața electrodului, astfel încât să fie satisfăcută relația lui Nernst în raport cu aceste concentrații:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{O,i}}{c_{R,i}} \quad (6.38)$$

În această relație, ε reprezintă valoarea potențialului de electrod, impusă cu ajutorul sursei de tensiune la care este conectată celula. Situația este diferită de cea întâlnită în metodele potențimetrice, în care valoarea potențialului (la curent nul) se stabilește spontan, în funcție de concentrațiile speciilor O și R.

Concentrațiile $c_{O,i}$ și $c_{R,i}$ nu pot fi determinate direct, dar pot fi exprimate în funcție de curent și de concentrațiile analitice ($c_{O,s}$ și $c_{R,s}$), cu ajutorul expresiilor pentru curentul electrolitic, deduse în secțiunea precedentă. Astfel, dacă transportul de substanță se realizează exclusiv prin difuziune, atunci curentul electrolitic este determinat de fluxul de substanță O, conform relației (6.34):

$$i = nFAm_O(c_{O,s} - c_{O,i}) \quad (6.39)$$

sau de fluxul de substanță R, conform relației (6.35):

$$i = -nFAm_R(c_{R,s} - c_{R,i}) \quad (6.40)$$

Luând în considerare relația (6.36) care exprimă curentul-limită de difuziune catodic, rezultă cu ajutorul relației (6.39) următoarea expresie pentru concentrația speciei O la suprafața electrodului:

$$c_{O,i} = \frac{i_{c,d} - i}{nFAm_O} \quad (6.41)$$

Similar, luând în considerare relația (6.37), din ecuația (6.40) se determină concentrația speciei R la suprafața electrodului ca fiind:

$$c_{R,i} = \frac{i - i_{a,d}}{nFAm_R} \quad (6.42)$$

Cu ajutorul acestor ecuații, care exprimă concentrațiile speciilor O și R la suprafața electrodului, relația (6.38) capătă forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_R}{m_O} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{c,d} - i}{i - i_{a,d}} \quad (6.43)$$

Aceasta exprimă corelația dintre potențialul de electrod și curentul electrolitic în condiții de neechilibru. Așa cum se va demonstra în continuare, curba curent-potențial, corespunzătoare ecuației (6.43), are forma reprezentată în Fig. 6.8 prin curba 1. O curbă de polarizare cu acest aspect este tipică și se numește **undă** sau **treaptă**. Denumirea de undă a fost adoptată datorită asemănării acestei curbe cu profilul unui val sau al unei unde pe suprafața apei.

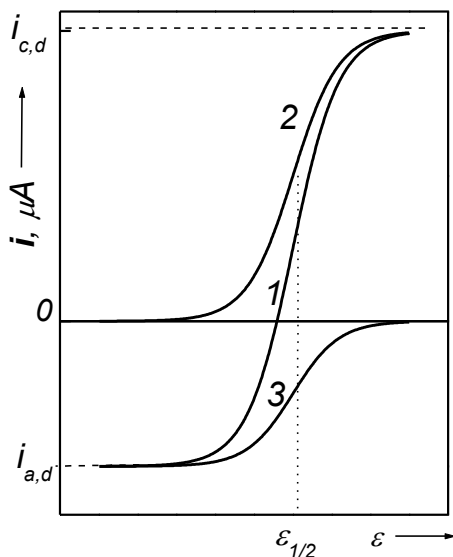


Fig. 6.8: Forma curbei de polarizare pentru o reacție de electrod rapidă și reversibilă, pentru situațiile:
 (1) $c_{R,s} \neq 0$; $c_{O,s} \neq 0$
 (2) $c_{R,s} = 0$; $c_{O,s} \neq 0$
 (3) $c_{O,s} = 0$; $c_{R,s} \neq 0$.

Primii doi termeni în relația (6.43) au valori constante. Valoarea particulară a potențialului, egală cu suma acestor doi termeni, se numește **potențial de semiundă**:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_R}{m_O} \quad (6.44)$$

Această valoare rezultă atunci când al treilea termen este nul, adică pentru $(i_{c,d} - i)/(i - i_{a,d}) = 1$. De aici rezultă că valoarea particulară a curentului, corespunzătoare potențialului de semiundă, este semi-suma curenților-limită:

$$i = \frac{i_{c,d} + i_{a,d}}{2} \quad (6.45)$$

Potențialul de semiundă nu depinde de concentrațiile speciilor O și R, fiind o mărime constantă, caracteristică cuplului O/R într-un anumit mediu de reacție. Primul termen din relația (6.44) este potențialul redox standard al cuplului O/R. Al doilea termen are, în general, o valoare neglijabilă, deoarece coeficienții de difuziune și grosimea stratului de difuziune pentru speciile O și R, deși depind de compoziția mediului, au valori relativ apropiate. Coeficienții de difuziune pot influența semnificativ curentul electrolitic (conform ecuațiilor (6.39) și (6.40)) dar au o influență minoră asupra potențialului de semiundă. În aceste condiții potențialul de semiundă este practic determinat de potențialul redox standard al cuplului O/R, care este o constantă specifică. Rezultă astfel o aplicație extrem de importantă a potențialului de semiundă, anume, pentru identificarea speciilor care participă la reacția de electrod (**analiza calitativă**). Pot exista însă și situații în

care raportul m_R/m_O să fie mult diferit de 1, de exemplu atunci când există diferențe notabile între dimensiunile speciilor O și R.

Ținând seama de relația (6.44), relația (6.43) capătă următoarea formă:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{c,d} - i}{i - i_{a,d}} \quad (6.46)$$

de unde rezultă **ecuația curbei de polarizare** în forma $i = f(\varepsilon)$ pentru un proces de electrod rapid și reversibil:

$$i = \frac{i_{c,d} + i_{a,d} \exp\left[\frac{nF}{RT}(\varepsilon - \varepsilon_{1/2})\right]}{1 + \exp\left[\frac{nF}{RT}(\varepsilon - \varepsilon_{1/2})\right]} \quad (6.47)$$

Curba 1 din Fig. 6.8 prezintă forma unei curbe de polarizare descrise de ecuația (6.47). În Fig. 6.8 s-au reprezentat și curbele de polarizare înregistrate în două cazuri particulare, anume $c_{R,s} = 0$, ceea ce implică $i_{a,d} = 0$ (curba 2) și $c_{O,s} = 0$, ceea ce implică $i_{c,d} = 0$ (curba 3).

În cazul în care specia R nu este prezentă inițial în soluție (Fig. 6.8, curba 2), se introduce în ecuația (6.46) condiția $i_{a,d} = 0$. Rezultă astfel ecuația curbei de polarizare pentru un proces catodic (**unda catodică**):

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{c,d} - i}{i} \quad (6.48)$$

sau, în coordonate $i - \varepsilon$:

$$i = \frac{i_{c,d}}{1 + \exp\left[\frac{nF}{RT}(\varepsilon - \varepsilon_{1/2})\right]} \quad (6.49)$$

Ecuația curbei de polarizare anodică (Fig. 6.8, curba 3) rezultă dacă în ecuația (6.46) se introduce condiția $i_{c,d} = 0$, ca o consecință a condiției $c_{O,s} = 0$. Rezultă ecuația:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_{a,d} - i} \quad (6.50)$$

care se poate formula și astfel:

$$i = \frac{i_{a,d}}{1 + \exp\left[-\frac{nF}{RT}(\varepsilon - \varepsilon_{1/2})\right]} \quad (6.51)$$

Ecuția (6.51) descrie curba de polarizare (**unda anodică**) în cazul particular în care soluția nu conține decât forma redusă a cuplului O/R.

Dacă ambele forme, O și R, sunt prezente în soluție, rezultă unda mixtă (curba 1) ca urmare a însumării curenților corespunzători componentei catodice (curba 2) și componentei anodice (curba 3). De obicei, în analiza chimică se întâlnesc acele situații în care analitul este prezent numai în forma redusă sau numai în forma oxidată. Dacă ambele forme sunt prezente, există posibilitatea de determinare simultană a concentrațiilor individuale, cu ajutorul undei mixte. Astfel, se pot determina simultan concentrațiile speciilor Fe^{3+} și Fe^{2+} .

Se remarcă faptul că în cazul unui proces de electrod rapid și reversibil, controlat de etapa de transport difuzional al reactantului, potențialele de semiundă ale undelor anodică și catodică sunt egale între ele.

Dacă reacția de electrod se desfășoară cu viteză apreciabilă numai în condițiile unei supratensiuni mari, atunci reacția inversă nu se poate desfășura simultan, ceea ce conferă un caracter **ireversibil** reacției electrochimice. Există o categorie aparte de reacții electrochimice, al căror caracter este intermediar, din punct de vedere al gradului de reversibilitate, fiind denumite **reacții cvasi-reversibile**.

Dacă procesul de electrod este ireversibil, curba de polarizare (6.49) își modifică forma, în sensul că, deși se înregistrează același curent-limită, panta curbei de polarizare în porțiunea ascendentă este mai mică decât în cazul unui proces reversibil (Fig. 6.9 (A)). În baza acestei observații, curba de polarizare în cazul unui proces catodic ireversibil se exprimă printr-o relație asemănătoare celei obținute în cazul unui proces reversibil (relația 6.49) cu deosebirea că factorul de multiplicare a diferenței $(\varepsilon - \varepsilon_{1/2})$ este mai mic decât în cazul unui proces reversibil. Ca urmare, pentru un proces catodic ireversibil curba de polarizare se exprimă prin relația matematică de mai jos:

$$i = \frac{i_{c,d}}{1 + \exp\left[\alpha \frac{nF}{RT}(\varepsilon - \varepsilon_{1/2})\right]} \quad (6.52)$$

unde coeficientul subunitar α este denumit **coeficient de transfer de sarcină**. Semnificația cinetică a coeficientului de transfer de sarcină va fi prezentată în Secțiunea 6.2. Pentru un proces de electrod reversibil coeficientul de transfer are valoarea particulară 1. Așa cum s-a precizat mai sus, cele două unde au în porțiunea ascendentă pante diferite, între care există relația:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \varepsilon}\right)_{\alpha=1} > \left(\frac{\partial i}{\partial \varepsilon}\right)_{\alpha<1} \quad (6.53)$$

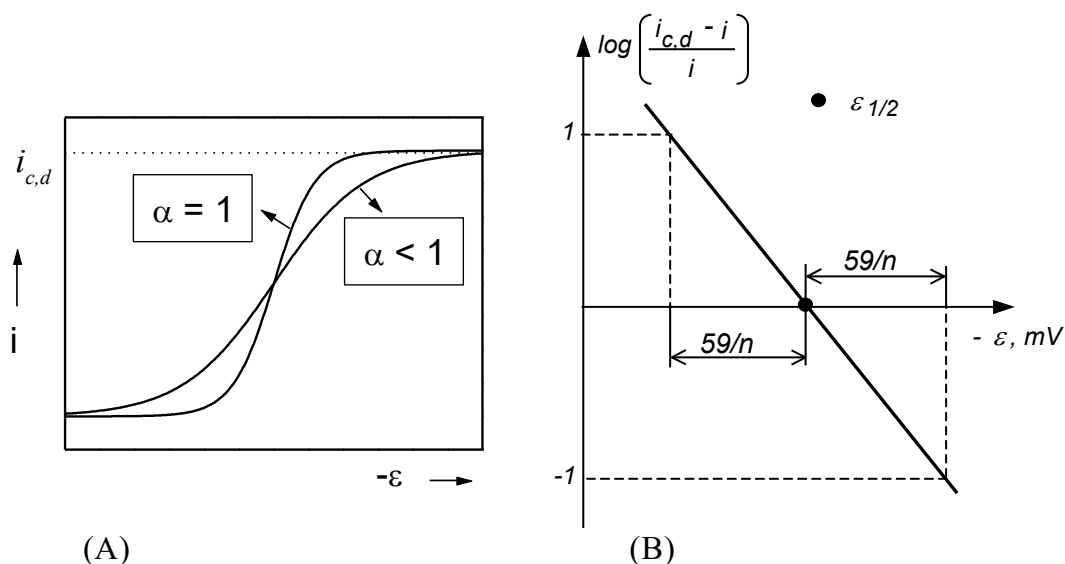


Fig. 6.9: (A) Curbe de polarizare pentru un proces catodic reversibil ($\alpha = 1$) și pentru un proces de electrod ireversibil ($\alpha < 1$). Se consideră că potențialul de semiundă are aceeași valoare în ambele cazuri. (B) Reprezentarea logaritmică a unei catodice, conform ecuației (6.48) la 25 °C, după conversia logaritmului natural în logaritm zecimal.

În concluzie, cunoașterea curbei de polarizare specifică unui sistem permite determinarea a doi parametri cu semnificație analitică: curentul-limită de difuziune și potențialul de semiundă. **Curentul-limită** este direct proporțional cu concentrația substanței care participă la reacția de electrod, fiind util în **analize cantitative**. **Potențialul de semiundă** depinde de potențialul-standard al cuplului redox, dar și de compoziția electrolitului indiferent, fiind însă independent de concentrația analitului. Ca urmare, potențialul de semiundă este util în **analiza calitativă**, pentru identificarea speciei chimice care participă la reacția de electrod. În acest scop se pot folosi date din literatura de specialitate, sub formă de tabele cuprinzând valorile potențialelor de semiundă pentru diverse substanțe organice sau anorganice.

Nu trebuie uitat faptul că, sub influența tensiunii electrice aplicate celulei, se produce migrarea ionilor. În tratarea anterioară s-a neglijat acest proces, ceea ce se justifică numai dacă soluția conține un electrolit indiferent, în exces față de ionul considerat. Numărul de transport al acestuia (Secțiunea 4.2) se reduce astfel la o valoare neînsemnată, ceea ce permite să se negligeze migrarea.

Problema migrării nu se pune în cazul moleculelor neutre. Totuși, electrolitul indiferent este necesar și în acest caz, pentru a se asigura transportul electricității prin soluție.

Prezența migrării conduce la relații curent-concentrație complicate și cu utilitate analitică redusă. De aceea, prezența electrolitului indiferent este o condiție esențială în orice metodă electrochimică la curent nenul.

6.2. Cinetica reacțiilor electrochimice

Studiul vitezei cu care se desfășoară reacțiile electrochimice constituie obiectul cineticii electrochimice. Faptul că intensitatea curentului electrolitic este direct proporțională cu viteza reacției de electrod oferă posibilitatea măsurării directe a vitezei. Pe de altă parte, o reacție electrochimică este un proces heterogen cu caracter complex, care poate implica mai multe etape pur chimice. Intervin de asemenea procesele de transfer de masă și, deseori, procese de adsorbție pe electrod a reactantului, produsului, compușilor intermediari sau a altor substanțe prezente în soluție. De aceea, descrierea matematică a reacțiilor electrochimice necesită precizarea atentă a condițiilor fizico-chimice în vederea elaborării de modele realiste și, totodată, accesibile tratării matematice.

Caracteristicile cinetice ale sistemului considerat pot influența în mod direct determinările analitice prin metode electrochimice. Această afirmație se referă nu numai la metodele voltametrice și polarografice, care presupun procese de electrod în regim dinamic. Așa cum se va arăta mai departe, chiar și determinările potențimetrice pot fi afectate de cinetica reacției investigate.

Acest capitol abordează câteva probleme fundamentale ale cineticii electrochimice, punându-se accent pe importanța acestora pentru buna înțelegere și corecta utilizare a metodelor electrochimice de analiză.

6.2.1. Energia de activare pentru reacțiile electrochimice

Determinări experimentale au demonstrat că intensitatea curentului electrolitic este o funcție exponențială de potențialul de electrod. Această dependență, exprimată în formă logaritmică, este cunoscută ca ecuația lui Tafel (1905):

$$\ln j = a + b\eta \quad (6.54)$$

unde j este densitatea de curent, η este supratensiunea iar a și b reprezintă, în această etapă, două constante empirice.

Prin urmare, tratarea teoretică a cineticii reacțiilor electrochimice are ca obiectiv stabilirea corelației dintre curent, pe de o parte, și potențial și concentrații pe de altă parte. Într-un experiment electrochimic, potențialul de electrod și concentrațiile reprezintă variabilele independente, deoarece pot fi modificate în mod deliberat. Curentul reprezintă variabila dependentă, a cărei valoare depinde de parametrii experimentali aleși.

Asemenea tuturor reacțiilor chimice, reacția electrochimică presupune tranziția din starea inițială spre starea finală, trecându-se printr-o stare de tranziție cu energie maximă. Acest principiu este ilustrat în Fig. 6.10, unde se indică variația energiei libere a sistemului (G) în funcție de coordonata de reacție. Aceasta din urmă reprezintă ansamblul de coordonate spațiale care descriu starea sistemului. Diferența dintre energia unei stări stabile și energia maximă reprezintă energia de activare, ΔG^\ddagger , cu indicii c și a pentru procesul de reducere și respectiv, oxidare. Astfel, transformarea reactantului O necesită, mai întâi, modificarea parametrilor moleculari astfel încât să se ajungă la o stare de

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) \quad (6.55)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) \quad (6.55)$$

unde A reprezintă o constantă independentă de temperatură, iar ΔG^\ddagger este **energia de activare** a procesului considerat (în J/mol).

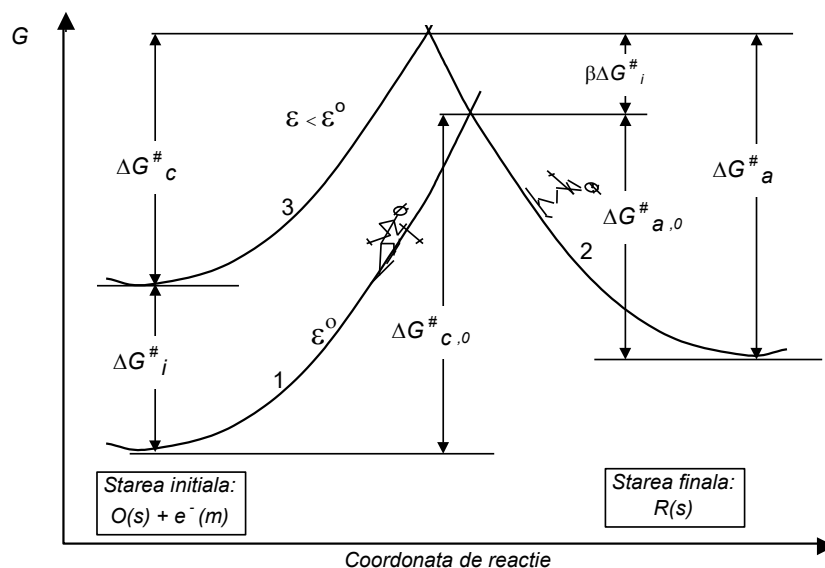


Fig. 6.10: Variația energiei unui sistem pe parcursul unei transformări electrochimice și efectele potențialului de electrod asupra energiei libere de activare.

Cele arătate mai sus sunt valabile pentru orice fel de reacție chimică. Ceea ce este caracteristic unei reacții electrochimice este participarea electronilor (e^-), aflați în stare liberă la suprafața electrodului metalic. Orice modificare a potențialului de electrod atrage o schimbare a energiei electronului. Rezultă, în aceste condiții, o translație a curbei de energie pentru starea inițială, așa cum se arată în Fig. 6.10 prin curba 3. Trebuie remarcat faptul că energia stării care nu include electronul liber (starea finală în Fig. 6.10) nu este modificată prin schimbarea potențialului de electrod.

Pentru simplificarea raționamentului, se va considera mai întâi starea în care potențialul de electrod este egal cu potențialul standard ε^o (Fig. 6.10, curbele 1 și 2), energia de activare fiind $\Delta G_{c,0}^\#$ pentru reacția de reducere și $\Delta G_{a,0}^\#$ în cazul în care se produce o reacție de oxidare.

Dacă potențialul este modificat la o valoare mai negativă, ε , atunci energia celor n moli de electroni va crește cu o valoare ΔG_i :

$$\Delta G_i = -nF\Delta\varepsilon \quad (6.56)$$

unde

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon^o \quad (6.57)$$

Aceasta atrage schimbarea energiei stării inițiale, așa cum se arată prin curba 3 în Fig. 6.10. Totodată, se modifică energia de activare, atât pentru reacția catodică ($\Delta G_c^\#$) cât și pentru reacția anodică ($\Delta G_a^\#$). Din considerente pur geometrice, rezultă că variația energiei de activare este mai mică decât variația energiei stării inițiale. Astfel, pentru reacția anodică, energia de activare crește cu $\beta\Delta G_i$, unde β este o constantă subunitară. Această schimbare reflectă faptul că o valoare mai negativă a potențialului face mai puțin probabilă reacția de oxidare, favorizând, totodată, reacția de reducere. Din Fig. 6.10 se deduc următoarele relații între energia de activare și potențialul de electrod:

$$\Delta G_a^\# = \Delta G_{a,0}^\# - \beta nF\Delta\varepsilon \quad (6.58)$$

$$\Delta G_c^\# = \Delta G_{c,0}^\# + \alpha nF\Delta\varepsilon \quad (6.59)$$

unde $\alpha = 1 - \beta$. α și β se numesc coeficienți de transfer de sarcină și indică gradul în care schimbarea potențialului de electrod modifică energia de activare. În general, α și β au valori apropiate de 0,5. Relația $\alpha + \beta = 1$ este riguros corectă numai dacă $n = 1$.

Relațiile de mai sus demonstrează că energia de activare a reacțiilor electrochimice este dependentă de potențialul de electrod și poate fi modificată în limite largi prin varierea acestui parametru.

Este important de remarcat faptul că, în cazul unei reacții chimice obișnuite, energia de activare este o constantă în condiții date, iar viteza de reacție poate fi schimbată numai prin varierea temperaturii.

Se pot deduce acum expresiile constantelor de viteză ca funcții de potențialul de electrod. În acest scop, se introduc expresiile energiei de activare ((6.58) și, respectiv, (6.59)) în relația lui Arrhenius (6.55), rezultând pentru reacția catodică :

$$k_c = k'_c \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \Delta\varepsilon\right) \quad (6.60)$$

iar pentru cea anodică:

$$k_a = k'_a \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \Delta \varepsilon\right) \quad (6.61)$$

Constantele k'_c și k'_a includ constanta A din ecuația lui Arrhenius, precum și mărimile $\Delta G_{c,0}^\#$ și, respectiv, $\Delta G_{a,0}^\#$.

În condiții standard, concentrațiile lui O și R sunt 1 mol/l, sistemul este la echilibru ($v_c = -v_a$) iar $\varepsilon = \varepsilon^\circ$. Aceasta conduce la concluzia că, de fapt, k'_c și k'_a sunt egale. Valoarea lor comună se numește **constantă de viteză în condiții standard**, k° (denumită prescurtat constanta de viteză standard și notată uneori cu simbolul k_s):

$$k'_c = k'_a = k^\circ$$

Constanta de viteză standard este o mărime deosebit de importantă, deoarece permite compararea diverselor reacții electrochimice din punct de vedere al rapidității cu care se pot desfășura. Intuitiv, este ușor de înțeles că un sistem electrochimic este cu atât mai rapid cu cât k° este mai mare.

6.2.2. Relația curent – potențial. Sisteme rapide și sisteme lente

Expresiile pentru componentele curentului total se obțin imediat, introducând în relațiile (6.19) și (6.20) constantele de viteză date de relațiile (6.60) și, respectiv, (6.61), cu precizarea că factorul pre-exponențial va fi k° . Pentru simplificare se va nota raportul F/RT cu simbolul f . Rezultă astfel:

$$j_c = nFk_c c_{O,i} = nFk^\circ c_{O,i} \exp(-\alpha n f \Delta \varepsilon) \quad (6.62)$$

$$j_a = -nFk_a c_{R,i} = -nFk^\circ c_{R,i} \exp(\beta n f \Delta \varepsilon) \quad (6.63)$$

Curentul total rezultă din însumarea algebrică a celor două componente, conform relației (6.18):

$$j = nFk^\circ [c_{O,i} \exp(-\alpha n f \Delta \varepsilon) - c_{R,i} \exp(\beta n f \Delta \varepsilon)] \quad (6.64)$$

Se observă că valoarea curentului total rezultă ca diferență a doi termeni exponențiali. Primul termen (componenta catodică) crește cu deplasarea potențialului spre valori negative, pe când al doilea termen (componenta anodică) scade în aceste condiții.

O reprezentare grafică a relației (6.64) se poate obține dacă se consideră că reacția de electrod nu produce modificări semnificative ale concentrației la interfață, astfel încât se pot considera valabile egalitățile:

$$c_{O,i} = c_{O,s} \quad \text{și} \quad c_{R,i} = c_{R,s}$$

Această aproximație este valabilă dacă soluția se agită energic pentru a se realiza omogenizarea acesteia. Totodată, curentul trebuie menținut la o valoare mult mai mică decât curentul-limită. Introducând în relația (6.64) concentrațiile analitice, rezultă o relație de tipul **Butler-Volmer**, care descrie dependența curentului de potențial în cazul particular al gradientilor de concentrație nuli:

$$j = nFk^o [c_{O,s} \exp(-\alpha n f \Delta \varepsilon) - c_{R,s} \exp(\beta n f \Delta \varepsilon)] \quad (6.65)$$

În Fig. 6.11 se prezintă curbele curent-potențial calculate cu ajutorul relației Butler-Volmer (6.65) pentru valorile particulare indicate în figură.

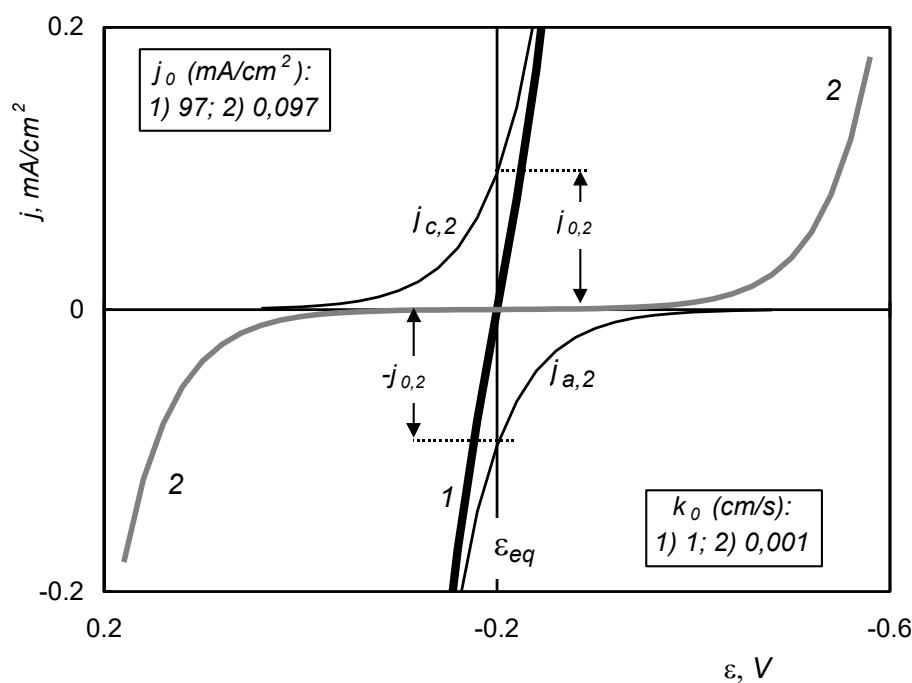


Fig. 6.11: Curbe curent – potențial calculate pe baza relației Butler-Volmer (6.65) pentru diferite valori ale constantei de viteză standard, k^o . Calculul s-a efectuat pentru următoarele condiții: $\varepsilon^o = -0,2$ V; $c_{O,s} = c_{R,s} = 1$ mol/l; $\alpha = 0,5$; $T = 293$ K.

Din această figură se pot desprinde câteva concluzii cu caracter general. Astfel, curba 1, trasată pentru o valoare relativ mare a constantei de viteză-standard (k^o) este tipică pentru un sistem electrochimic rapid. O mică deplasare a potențialului de la valoarea de echilibru, ε_{eq} , face ca intensitatea curentului să crească în mod semnificativ. Totodată, la valori ale potențialului apropiate de ε_{eq} , atât componenta catodică, j_c , cât și cea anodică, j_a , au valori comparabile. Ca urmare, mici modificări ale potențialului de la $\varepsilon < \varepsilon_{eq}$ la $\varepsilon > \varepsilon_{eq}$

determină modificarea sensului curentului total, trecându-se de la un curent total catodic la un curent total anodic. Din acest motiv, un sistem rapid este denumit și sistem reversibil.

Curba 2 din Fig. 6.11 reprezintă comportarea unui sistem electrochimic lent, caracterizat printr-o constantă de viteză-standard mică. Se observă că intensitatea curentului este nulă în jurul potențialului de echilibru și are valori semnificative numai dacă potențialul adoptă valori foarte diferite de ε_{eq} . Cu alte cuvinte, procesul de electrod se desfășoară cu o viteză semnificativă numai dacă supratensiunea, în valoare absolută, este suficient de mare ($|\eta| > 0,2$ V în cazul considerat). Dacă se polarizează electrodul la un potențial care favorizează desfășurarea electrolizei (de exemplu, $\varepsilon_1 = -0,5$ V), o mică variație a potențialului în sens opus (de exemplu, la $\varepsilon_2 = -0,4$ V) nu va produce tranziția de la un proces catodic la un proces anodic. Pentru a se produce o astfel de tranziție este nevoie de modificări mari ale potențialului, de exemplu ajustarea la $\varepsilon_3 = +0,1$ V. Din acest motiv, un sistem lent este denumit adeseori și sistem ireversibil.

O proprietate importantă a sistemelor lente este faptul că, la o supratensiune suficient de mare (în valoare absolută) una din componentele curentului total devine nulă. Astfel, în condițiile din Fig. 6.11, pentru $\varepsilon < -0,4$ V, al doilea termen din membrul drept al ecuației Butler-Volmer (reprezentând componenta anodică) se anulează și curentul total este egal cu componenta catodică:

$$j = nFk^o c_{O,s} \exp(-\alpha n f \Delta \varepsilon) \quad (6.66)$$

Prin logaritmare se obține o relație de tip **Tafel** (6.54) sub forma:

$$\ln j = \ln(nFk^o c_{O,s}) - \alpha n f \Delta \varepsilon \quad (6.67)$$

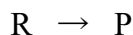
Reprezentarea grafică a datelor experimentale sub forma $\ln j = f(\Delta \varepsilon)$ conduce la o linie dreaptă având panta egală cu $\alpha n f$ și ordonata la origine dependentă de k^o . O astfel de reprezentare (Fig. 6.12) permite determinarea a două constante importante, α și k^o . Totodată, o astfel de dependență liniară reprezintă o dovadă a caracterului ireversibil (lent) al reacției electrochimice considerate.

Din punct de vedere analitic, un sistem electrochimic rapid prezintă numeroase avantaje, atât în cazul potențiometriei, cât și al voltametriei. De aceea, este util să se cunoască motivele care determină caracterul rapid sau lent al unui sistem.

În general, un sistem are caracter rapid dacă reducerea sau oxidarea nu presupun formarea sau ruperea de legături chimice, cunoscut fiind faptul că un astfel de proces necesită energie de activare mare.

Pe de altă parte, atributele de “rapid” și “reversibil” (respectiv “lent” și “ireversibil”) nu trebuie să fie considerate ca echivalente și interschimbabile în orice condiții. Caracterul rapid sau lent este definit numai de constanta de viteză standard, pe când caracterul reversibil depinde de ansamblul reacțiilor care se

produc în asociație cu reducerea sau oxidarea electrochimică. Astfel, un proces complex (și totodată mai realist) poate fi reprezentat prin următoarea succesiune de reacții:



În acest caz, reacția de reducere este urmată de transformarea speciei R printr-o reacție chimică ulterioară. Dacă această reacție este foarte rapidă și ireversibilă, atunci transformarea în sens opus (de la P la O) este imposibilă și sistemul, în ansamblu, este ireversibil, chiar dacă valoarea lui k^o este foarte mare. În schimb, dacă reacția chimică este reversibilă și se desfășoară rapid în ambele sensuri, atunci sistemul se comportă ca un sistem reversibil.

Efectele reacției chimice se pot manifesta prin modificarea potențialului caracteristic, cum ar fi potențialul de semiundă în polarografie (Secțiunea 6.3). În practică se întâlnesc foarte frecvent cazuri în care reacția cu transfer de electroni este cuplată cu reacții chimice implicând fie specia O, fie specia R, fie ambele. Astfel de reacții chimice pot fi reacții de protonizare/deprotonizare sau formare/disociere de combinații coordinative.

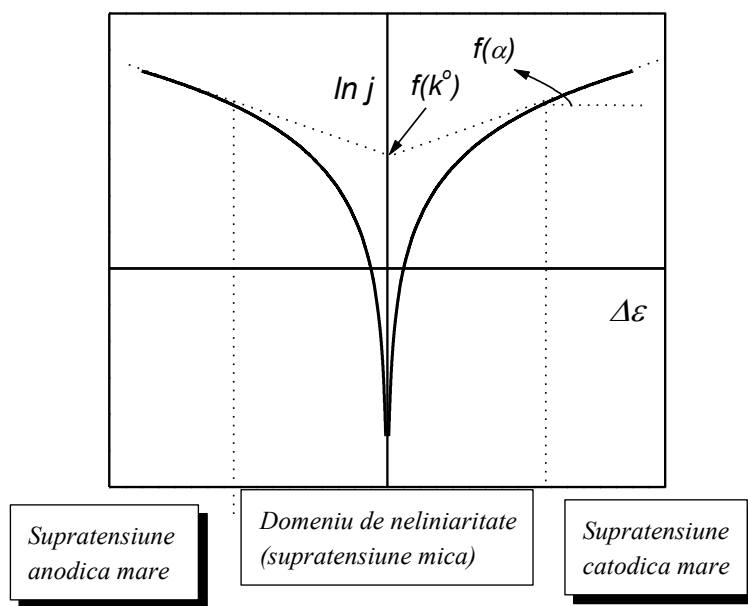


Fig. 6.12: Reprezentarea grafică a datelor experimentale sub forma $\ln j$ vs. $\Delta \epsilon$.

6.2.3. Reacția electrochimică în starea de echilibru. Curentul de schimb

Starea de echilibru este o stare particulară, în care reacțiile parțiale se desfășoară cu viteze egale și în sensuri opuse, astfel încât viteza de reacție totală este nulă. În cazul reacțiilor electrochimice, viteza de reacție se poate exprima prin densitatea de curent iar condiția de echilibru se formulează astfel:

$$j_{c,eq} = -j_{a,eq} = j_0 \quad (6.68)$$

unde j_0 reprezintă **densitatea curentului de schimb**, egală (în valoare absolută) cu fiecare dintre cele două componente atunci când sistemul este la echilibru.

Proprietățile curentului de schimb se pot deduce aplicând relația (6.66) pentru cazul particular al stării de echilibru:

$$j_0 = j_{c,eq} = nFk^o c_{O,s} \exp[-\alpha n f (\varepsilon_{eq} - \varepsilon^o)] \quad (6.69)$$

Diferența de potențiale din membrul drept se poate substitui ținând cont de ecuația lui Nernst, valabilă pentru starea de echilibru:

$$\varepsilon_{eq} - \varepsilon^o = \frac{I}{nf} \ln \frac{c_{O,s}}{c_{R,s}} \quad (6.70)$$

Prin combinarea celor două relații de mai sus rezultă:

$$j_0 = nFk^o c_{O,s}^{(1-\alpha)} c_{R,s}^{\alpha} \quad (6.71)$$

Se remarcă faptul că densitatea curentului de schimb depinde atât de constanta de viteză-standard, k^o , cât și de concentrațiile speciilor implicate, care constituie variabile experimentale. O mărime analogă, dar independentă de condițiile experimentale, se poate defini considerând că sistemul este în starea standard, adică $c_{O,s} = c_{R,s} = 1$ mol/l. **Rezultă astfel densitatea curentului de schimb în starea standard, j_0^o :**

$$j_0^o = nFk^o \quad (6.72)$$

Această mărime este direct proporțională cu constanta de viteză-standard și se utilizează adeseori în locul acesteia din urmă pentru a se exprima caracteristicile cinetice ale sistemului printr-o mărime electrică. Pentru exemplificare, se indică în Fig. 6.11 valorile lui j_0 pentru un sistem lent reprezentat prin curba 2. În condițiile particulare din această figură, $j_0 = j_0^o$. Conform ecuației (6.67), j_0^o rezultă din ordonata la origine a dreptei Tafel.

În concluzie, caracterul rapid sau lent al unui sistem electrochimic poate fi indicat fie prin valoarea constantei de viteză-standard, k^o , fie prin densitatea curentului de schimb în condiții standard, j_0^o .

6.2.4. Influența transferului de masă asupra cineticii proceselor de electrod

În secțiunea anterioară s-a considerat că experimentul electrochimic se desfășoară astfel încât nu se produc modificări semnificative ale concentrației la suprafața electrodului și, în consecință, s-au neglijat procesele de transfer de masă.

În general, această aproximație nu este satisfăcută în condițiile specifice ale metodelor voltametrice. Dimpotrivă, desfășurarea transferului de masă este necesară, iar modelarea matematică a acestuia permite stabilirea corelației între semnalul analitic (curent) și concentrația reactantului, ceea ce reprezintă fundamentul teoretic al funcției de etalonare.

În Secțiunea 6.1.4 s-au prezentat caracteristicile sistemelor rapide (reversibile) în cazul în care transferul de masă determină viteza totală a procesului de electrod. În cele ce urmează se va prezenta o tratare mai generală, adecvată atât pentru sistemele lente, cât și pentru cele rapide.

Ținând seama de expresiile (6.18) – (6.20), expresia curentului total se formulează astfel:

$$j = nF(k_c c_{O,i} - k_a c_{R,i}) \quad (6.73)$$

În ipoteza că procesul se desfășoară în regim staționar, se poate aplica modelul Nernst al stratului de difuziune. Concentrațiile la interfață se exprimă cu ajutorul relațiilor (6.41) și (6.42) astfel:

$$c_{O,i} = \frac{j_{c,d} - j}{nFm_O} \quad (6.74)$$

$$c_{R,i} = \frac{j - j_{a,d}}{nFm_R} \quad (6.75)$$

$j_{c,d}$ și $j_{a,d}$ reprezintă curentul-limită catodic și respectiv, anodic, proporționali cu concentrațiile analitice. În continuare, se va considera că valorile coeficienților de transfer de masă sunt egale între ele:

$$m_O = m_R = m \quad (6.76)$$

Această aproximație este justificată de faptul că prin oxidare sau reducere, nu se modifică în mod semnificativ coeficientul de difuziune.

Din relațiile de mai sus rezultă următoarea expresie generală pentru curba de polarizare în regim staționar:

$$j = \frac{k^o}{m} \frac{j_{c,d} \exp(-\alpha n f \Delta \varepsilon) + j_{a,d} \exp(\beta n f \Delta \varepsilon)}{1 + (k^o/m)[\exp(-\alpha n f \Delta \varepsilon) + \exp(\beta n f \Delta \varepsilon)]} \quad (6.77)$$

Fig. 6.13 prezintă câteva curbe de polarizare calculate cu ajutorul ecuației (6.77) pentru cazul particular în care $\varepsilon^o = 0$ V; $\alpha = \beta = 0,5$; $n = 1$ și $j_{c,d} = -j_{a,d} = j_d$, curentul fiind reprezentat prin raportul j/j_d .

Curbele din Fig. 6.13 demonstrează că valoarea raportului k^o/m determină gradul de ireversibilitate al sistemului. Pentru valori foarte mari ale acestui raport (curba 1), sistemul prezintă toate caracteristicile unui sistem rapid (Fig. 6.8, curba 1). Pe măsură ce valoarea raportului k^o/m scade, se produce tranziția de la o undă mixtă unică, tipică pentru procese rapide, la două unde distincte, cu potențiale de semiundă caracteristice. Curbele 4 și 5 din Fig. 6.13 au forma tipică pentru procese ireversibile în regim staționar.

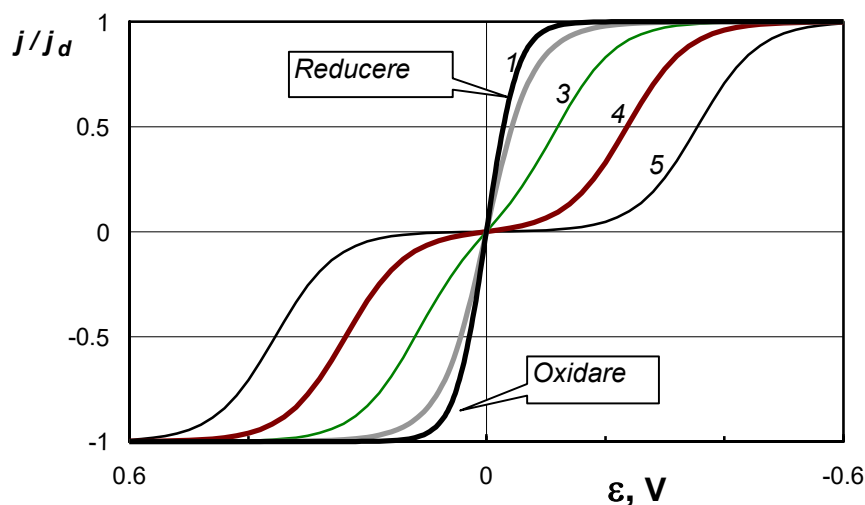


Fig. 6.13: Curbe curent – potențial pentru diverse valori ale raportului dintre constanta de viteză și coeficientul de transfer de masă (k^o/m): (1) 1000; (2) 1; (3) 0,1; (4) 0,01; (5) 0,001.

Caracteristicile unui proces de electrod ireversibil vor fi discutate, în continuare, pentru cazul particular al unui proces catodic. Conform Fig. 6.13, un astfel de proces se desfășoară cu viteză semnificativă numai dacă $\Delta\epsilon$ (negativ) este suficient de mare în valoare absolută. În astfel de condiții, termenii exponențiali cu argument pozitiv se anulează și ecuația (6.77) capătă următoarea formă:

$$j = \frac{k^o}{m} \cdot \frac{j_{c,d} \exp(-\alpha n f \Delta\epsilon)}{1 + \frac{k^o}{m} \exp(-\alpha n f \Delta\epsilon)} \quad (6.77a)$$

Ecuația precedentă se poate transpune în forma:

$$\frac{1}{j} = \frac{m}{j_{c,d} k^o \exp(-\alpha n f \Delta\epsilon)} + \frac{1}{j_{c,d}} \quad (6.77b)$$

Din relația (6.36) rezultă:

$$j_{c,d} = nFmc_{O,s} \quad (6.77c)$$

Ținând seama de aceasta, se notează:

$$nFk^o c_{O,s} \exp(-\alpha n f \Delta \varepsilon) = j_k \quad (6.77d)$$

iar ecuația (6.77b) capătă următoarea formă:

$$\frac{I}{j} = \frac{I}{j_k} + \frac{I}{j_{c,d}} \quad (6.77e)$$

Semnificația curentului j_k se obține dacă se compară ecuația (6.77d) cu ecuația (6.65). Rezultă astfel că j_k (denumit **curent cinetic**) reprezintă curentul ipotetic care s-ar obține în absența unui gradient de concentrație, adică în cazul aproximației Butler-Volmer.

Ecuația (6.77e) permite determinarea curentului cinetic cu ajutorul datelor experimentale (j , $j_{c,d}$) obținute în regim de transfer de masă. Valorile lui j_k sunt utile pentru determinarea constantelor k^o și α pe baza reprezentării Tafel (Fig. 6.12).

Indicații asupra caracterului ireversibil rezultă și din modul în care potențialul de semiundă depinde de intensitatea transferului de masă. Această dependență se deduce, dacă, în ecuația (6.77b) se substituie j prin $j_{c,d}/2$ iar $\Delta \varepsilon$ prin expresia:

$$\Delta \varepsilon_{1/2} = (\varepsilon_{1/2})_{ir} - \varepsilon^o \quad (6.77f)$$

Rezultă astfel:

$$(\varepsilon_{1/2})_{ir} = \varepsilon^o - \frac{I}{\alpha n f} \ln \frac{m}{k^o} \quad (6.77g)$$

Așadar, **potențialul de semiundă pentru un proces ireversibil** este diferit de potențialul standard și depinde de constanta de viteză k^o și de coeficientul de tranfer de masă, m . În cazul unui proces catodic, intensificarea transferului de masă are drept consecință deplasarea potențialului de semiundă spre valori mai negative. O variație în sens opus se produce în cazul unui proces anodic.

Câteva criterii pentru identificarea caracterului reversibil sau ireversibil al unui proces de electrod sunt prezentate în Tabelul 6.2. Metodele electrochimice în regim nestaționar (Secțiunea 6.4.7) oferă o serie de criterii suplimentare pentru determinarea gradului de reversibilitate al unui proces de electrod.

Tabelul 6.2: Efectele reversibilității asupra unui proces de electrod de tipul $O + ne^- \rightleftharpoons R$, în regim staționar de transfer de masă.

Criteriu	Proces reversibil	Proces ireversibil
Aspectul undei mixte	Undă unică (Fig. 6.8) cu $\varepsilon_{1/2} \cong \varepsilon^o$ (ec. 6.44)	Două unde distincte, cu potențiale de semiundă specifice (Fig. 6.13, curbele 4 și 5)
Potențialul de semiundă pentru o undă simplă	Independent de intensitatea transferului de masă	Dependent de intensitatea transferului de masă (ec. (6.77g))
Reprezentarea logaritmică	Linie dreaptă cu panta $(nF)/(2,303RT)$ (Fig. 6.9(B))	Dreaptă, cu panta $(\alpha nF)/(2,303RT)$, sau o linie curbă

6.2.5. Efecte ale reversibilității asupra caracteristicilor analitice

În practica analitică, soluția conține, de obicei, numai una din formele cuplului redox. De aceea, se va analiza în continuare cazul undei ireversibile catodice, care se obține atunci când $c_{R,s} = 0$ (ceea ce implică $j_{a,d} = 0$). Din Fig. 6.14 (A) rezultă că, indiferent de valoarea constantei de viteză, curentul-limită, înregistrat în regim staționar, are aceeași valoare atât pentru unda reversibilă, cât și pentru cea ireversibilă, ceea ce înseamnă că sensibilitatea nu este dependentă de gradul de reversibilitate al sistemului. O constantă de viteză mică are însă drept urmare desfășurarea procesului de electrod cu supratensiune mare ($-0,35$ V în Fig. 6.14 (A)). Pe de altă parte, valoarea subunitară a coeficientului de transfer α face ca panta undei ireversibile să fie mai mică, ceea ce are drept consecință etalarea undei pe un domeniu mai larg de potențiale. Această caracteristică afectează în mod negativ rezoluția metodei, deoarece crește probabilitatea suprapunerii a două unde cu potențiale de semiundă apropiate.

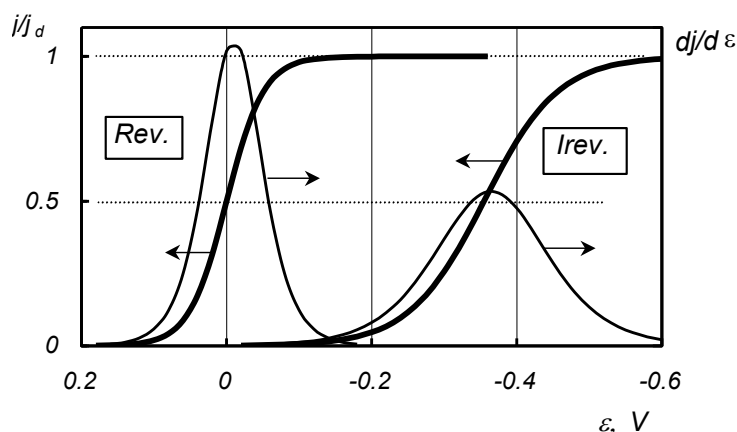


Fig. 6.14: (A) Curbe de polarizare catodice și derivatele lor pentru un proces de electrod reversibil (Rev.) și un proces ireversibil (Irev.), în ipoteza că potențialul-standard este identic pentru ambele procese ($\varepsilon^o = 0$ V).

Totodată, valoarea maximă a derivatei (Fig. 6.14 (A)) este mai mică în cazul unui proces ireversibil. Cu oarecare aproximație, această caracteristică reflectă comportarea sistemelor ireversibile în cadrul metodelor voltametrice cu potențial modulat (polarografia în curent alternativ, polarografia cu undă rectangulară, puls-polarografia diferențială). Sensibilitatea unor astfel de metode este, în general, mai mică în cazul proceselor ireversibile. La acest inconvenient se adaugă lărgimea mai mare a picului, cu consecințe negative asupra selectivității.

Rezultă că un grad de reversibilitate avansat, exprimat printr-o valoare mare a raportului k^o/m , prezintă avantaje substanțiale. Gradul de reversibilitate poate fi determinat, în principiu, prin alegerea adecvată a condițiilor experimentale. Astfel, valoarea constantei k^o se poate mări fie prin modificarea stării chimice a analitului, fie prin alegerea unui electrod de lucru cu proprietăți catalitice. Pe de altă parte, coeficientul de transfer de masă, m , depinde de grosimea stratului de difuziune, δ , și scăderea acestuia poate determina conversia unui sistem rapid (reversibil) într-un sistem lent (ireversibil) cu consecințe negative asupra caracteristicilor analitice ale metodei. Se precizează că, în cazul metodelor cu regim hidrodinamic, δ scade cu creșterea intensității convecției. Pentru metodele care presupun soluții statice și un regim nestăionar, grosimea stratului de difuziune depinde de scara de timp a experimentului. Aceasta este determinată de valoarea inversă a frecvenței semnalului alternativ în cazul metodelor voltametrice cu potențial modulat. În voltametria cu variație liniară a potențialului, scala de timp este invers proporțională cu viteza de variere a potențialului. Cu creșterea scalei de timp, stratul de difuziune expandează la o distanță mai mare față de suprafața electrodului, ceea ce determină creșterea valorii raportului k^o/m .

6.2.6. Electrozi polarizabili și electrozi nepolarizabili

Noțiunile de electrod polarizabil și electrod nepolarizabil pot fi înțelese numai dacă se ia în considerare cinetica reacțiilor electrochimice.

După cum s-a mai arătat (Secțiunea 6.1.3), gradul de polarizare al unei semicelule electrochimice se exprimă prin valoarea supratensiunii, η , adică prin diferența între potențialul de electrod și potențialul de echilibru în condiții date.

Un electrod nepolarizabil este un electrod al cărui potențial rămâne la valoarea de echilibru (ε_{eq}) chiar dacă este traversat de un curent electric.

Dimpotrivă, în cazul unui electrod polarizabil, curentul păstrează o valoare nulă chiar dacă potențialul de electrod este deplasat la o valoare foarte diferită de cea a potențialului de echilibru. Nici un electrod real nu poate satisface astfel de condiții în mod absolut. Totuși, cu anumite precauțiuni, se poate realiza o apropiere avansată față de astfel de condiții iar abaterea de la comportarea ideală rămâne în limitele erorilor experimentale.

Fig. 6.11 poate fi utilizată pentru a ilustra caracteristicile unor astfel de electrozi prin curba curent-potențial caracteristică. Pentru un electrod nepolarizabil ideal, caracteristica este o linie verticală care intersectează axa

orizontală în punctul cu abscisa $\varepsilon = \varepsilon_{eq}$. Cu alte cuvinte, pentru orice valoare a curentului, potențialul de electrod rămâne la valoarea caracteristică a echilibrului. Curba 1 în această figură poate fi atribuită unui electrod nepolarizabil real. Se observă că pentru $j = 0,1 \text{ mA/cm}^2$, potențialul înregistrează abateri neglijabile de la valoarea de echilibru. Dimpotrivă, pentru curba 2, același curent produce o variație considerabilă a potențialului, comportarea aceasta fiind tipică pentru sisteme lente. Curba 2 poate reprezenta, prin urmare, comportarea unui electrod polarizabil.

Din cele arătate mai sus, rezultă că un electrod poate avea caracter polarizabil sau nepolarizabil, în funcție de raportul j/j_0 . În primul caz, acest raport este foarte mare, pe când în al doilea caz, acest raport este foarte mic. Rezultă, totodată, că nu se poate atribui un sens absolut caracterului polarizabil sau nepolarizabil al unui electrod. Un electrod considerat nepolarizabil poate trece într-o stare de polarizare dacă este traversat de un curent suficient de mare. Același lucru se poate întâmpla când concentrațiile reactanților O și R sunt foarte mici. Pe de altă parte, un electrod polarizabil va fi traversat de un curent semnificativ dacă supratensiunea (în valoare absolută) este suficient de mare. Această tranziție este uneori denumită **depolarizare** în literatura de specialitate, iar reactantul, O sau R, implicat în reacția de electrod, constituie un **depolarizant**.

Calitatea de electrod nepolarizabil este esențială pentru buna funcționare a electrozilor de referință, a căror caracteristică fundamentală este invarianța potențialului de electrod chiar și în prezența unui curent nenul. Din acest motiv, pentru realizarea electrozilor de referință, se aleg sisteme electrochimice rapide, cu o valoare foarte mare a constantei de viteză-standard. Astfel, sistemele H^+/H_2 (Secțiunea 3.3.2), $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ și Ag^+/Ag (Secțiunea 5.2.2) s-au dovedit a fi cele mai potrivite. Totodată, pentru a menține densitatea de curent cât mai mică, electrozii de referință trebuie să aibă o suprafață suficient de mare. Astfel, un electrod de argint cu suprafața de 1 mm^2 poate funcționa ca electrod polarizabil, pe când un electrod de referință din argint va trebui să aibă o suprafață de circa 100 mm^2 pentru a funcționa în mod corespunzător. Din același motiv, electrodul de platină din compunerea electrodului-standard de hidrogen are o structură spongioasă.

Condiția de nepolarizabilitate este, în egală măsură, importantă pentru electrozii indicatori utilizați în potențiometría bazată pe reacții de oxido-reducere. S-a arătat că funcționarea instrumentului de măsură necesită un curent foarte slab, dar nenul (j_m), care traversează celula. Efectele acestuia sunt ilustrate în Fig. 6.14 (A). În cazul unui sistem lent, potențialul măsurat ($\varepsilon_{m,l}$) poate avea deviații mari față de potențialul de echilibru ($\varepsilon_{eq,l}$), care constituie mărimea cu semnificație analitică bine determinată. Fig. 6.14 (A) demonstrează că astfel de deviații sunt nesemnificative în cazul unui sistem rapid. Pentru a se evita astfel de erori, este necesar să se îndeplinească condiția $j_m \ll j_0$. Din relația (6.71) rezultă că valori prea mici ale concentrațiilor pot produce abateri de la condiția anterioară, chiar dacă valoarea constantei k^o este suficient de mare.

Pe de altă parte, j_m poate adopta valori prea mari în cazul în care suprafața electrodului este prea mică, curentul propriu-zis (i_m) fiind determinat numai de caracteristicile instrumentului de măsură.

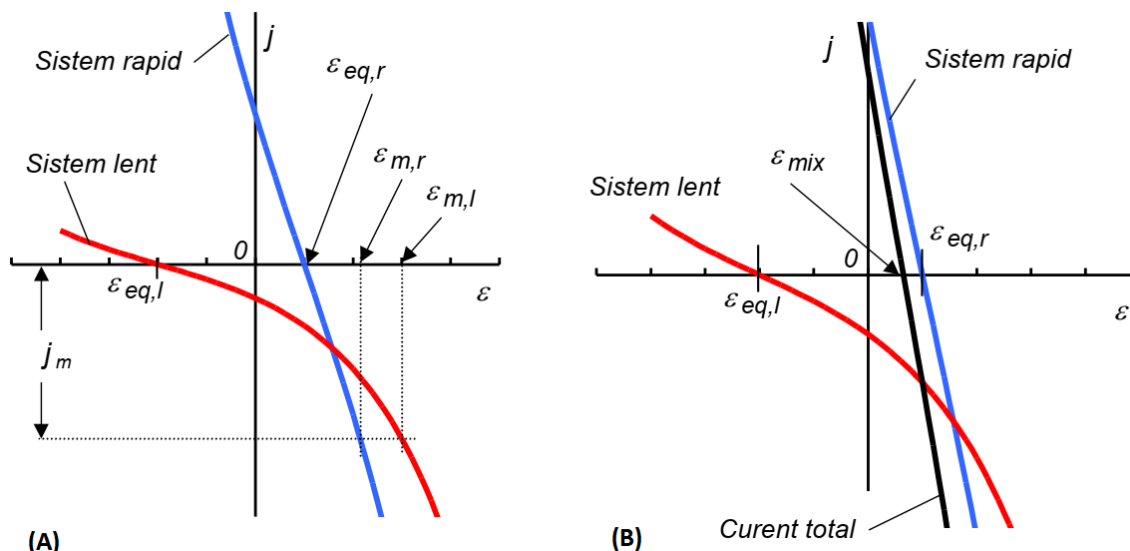


Fig. 6.14: (A) Efectul curentului în determinarea potențialului de electrod. (B) Influențele reciproce ale două sisteme redox aflate simultan în soluție.

Influența reciprocă a două sisteme redox, aflate simultan în soluție, este prezentată în Fig. 6.14 (B). Curentul total, în acest caz, rezultă din însumarea algebrică a curenților corespunzători fiecărui sistem în parte. Potențialul de electrod, măsurat în condiții ideale ($j = 0$) va fi potențialul mixt (ε_{mix}), diferit de potențialele de echilibru ale fiecăruia dintre sistemele individuale ($\varepsilon_{eq,r}$ și $\varepsilon_{eq,l}$). ε_{mix} poate fi o bună aproximație pentru potențialul de echilibru al sistemului rapid, dar reprezintă o estimare eronată a mărimii $\varepsilon_{eq,l}$. Astfel de interferențe pot fi cauzate de oxigenul dizolvat și este recomandabil ca acesta să se elimine (prin barbotarea unui gaz inert) atunci când concentrația sistemului redox studiat este foarte mică.

6.3. Metoda polarografică

Metoda polarografică de analiză este metoda voltametrică care utilizează **electrodul de mercur picurător (EMP)** ca electrod de lucru. Bazele acestei metode au fost puse în 1920-1922 de către Jaroslav Heyrovský², profesor la

² Jaroslav Heyrovský (1890-1967) a primit Premiul Nobel pentru chimie (1959) pentru contribuțiile aduse la dezvoltarea electrochimiei și a metodelor electrochimice de analiză. Detalii biografice în: (a) L. R. Sherman, *Chem. Brit.*, **12** (1990) 1165; (b) P. Zuman, *Analyst*, **117** (1992) 1803.

Universitatea Carol din Praga. Aceasta a fost prima și, până în jurul anului 1950, singura metodă analitică bazată pe interpretarea curbelor de polarizare.

6.3.1. Electrocul de mercur picurător

Electrocul de mercur picurător, prezentat în Fig. 6.15, este format dintr-un tub capilar de sticlă prin care mercurul curge cu viteză foarte mică, sub formă de picături succesive. Capătul inferior al capilarei este introdus în soluția studiată iar picătura de Hg funcționează ca electrod de lucru. Electrocul se reînnoiește periodic prin picurare, deci nu se produce contaminarea electrodului cu produși de reacție, care ar putea afecta caracteristicile curbei de polarizare. Există și electrozi de mercur în variante constructive mai complicate, la care desprinderea picăturilor de Hg este forțată prin aplicarea periodică de lovituri ușoare, cu un dispozitiv electromecanic.

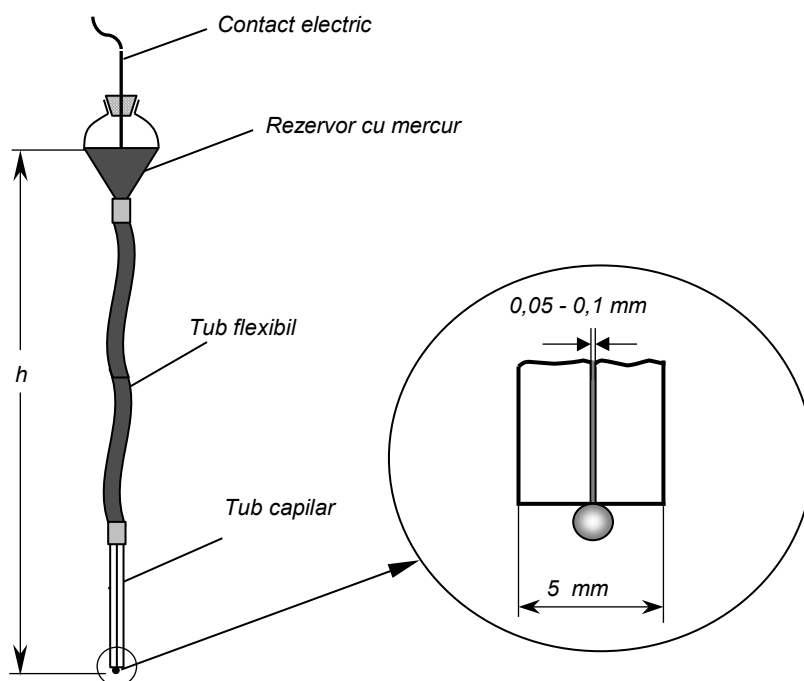


Fig. 6.15: Electrocul de mercur picurător în varianta clasică.

Parametrii caracteristici ai EMP sunt debitul mercurului (m , în mg/s), timpul sau perioada de picurare (t_l , în s) și aria medie a electrodului (A , în mm²).

Debitul, m , reprezintă cantitatea de mercur care curge prin tubul capilar în intervalul de o secundă. În mod obișnuit se utilizează capilare care au un debit de circa 2 – 3 mg/s.

Debitul capilarei este proporțional cu diferența de presiune dintre nivelul mercurului din rezervor și extremitatea inferioară a capilarei, Δp :

$$m = k\Delta p \quad (6.78)$$

Considerând mărimea Δp ca expresie a presiunii hidrostatice exercitate de coloana de mercur cu înălțimea h , se obține:

$$m = k\rho gh \quad (6.79)$$

în care ρ este densitatea mercurului iar g , accelerația gravitațională.

Rezultă că debitul mercurului este direct proporțional cu înălțimea coloanei de mercur:

$$m = k' h \quad (6.80)$$

Timpul (perioada) de picurare (t_l) reprezintă timpul de viață al picăturii de mercur. Prin curgere, mercurul se acumulează la extremitatea inferioară a tubului capilar sub forma unei picături. Picătura este susținută sub acțiunea tensiunii superficiale dezvoltate de-a lungul circumferinței filamentului de mercur ($2\pi\gamma_c$, în care γ este tensiunea superficială iar r_c este raza capilarei). Desprinderea picăturii se produce atunci când greutatea ei va depăși ca mărime tensiunea superficială. Pe baza acestui model rezultă:

$$mt_l g = 2\pi\gamma_c \quad (6.81)$$

Rezultă că timpul de picurare variază invers proporțional cu înălțimea coloanei de mercur:

$$t_l \propto \frac{1}{h} \quad (6.82)$$

Timpul de picurare depinde, de asemenea, de tensiunea superficială a mercurului (care este funcție de potențialul de electrod, și de compoziția soluției). Valorile optime ale timpului de picurare se situează în domeniul 2 - 5 s.

Aria medie a suprafeței electrodului se va exprima pornind de la ipoteza că electrodul de mercur are forma unei sfere. Picătura de mercur formată la extremitatea inferioară a capilarei își mărește dimensiunile până la o limită maximă, atinsă chiar înaintea desprinderii sale. Acest moment este marcat de t_l , timpul de picurare. La un moment oarecare t , între momentul apariției picăturii ($t = 0$) și cel al desprinderii sale ($t = t_l$), aria picăturii este:

$$A(t) = 4\pi r^2 \quad (6.83)$$

unde r desemnează raza electrodului. Volumul electrodului se poate exprima prin dimensiunile geometrice sau în funcție de debitul și densitatea mercurului:

$$V(t) = \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{mt}{\rho} \quad (6.84)$$

Rezultă că aria electrodului la un moment oarecare t este:

$$A(t) = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{2/3} = 0,85 m^{2/3} t^{2/3} \quad (6.85)$$

Aria medie a electrodului este:

$$A = \frac{I}{t_I} \int_0^{t_I} A(t) dt = 0,5 I m^{2/3} t_I^{2/3} \quad (6.86)$$

În practică se utilizează capilare care produc picături cu suprafața medie de $2 - 3 \text{ mm}^2$.

6.3.2. Curentul electrochimic în metoda polarografică

Se consideră soluția speciei electroactive O, care poate participa la reacția electrochimică pe EMP:



Dacă sistemul se află în stare de polarizare catodică, specia O se reduce, producând un curent electrochimic de tip catodic. Reacția electrochimică se desfășoară pe un electrod de lucru care prezintă următoarele particularități: aria variază în timp iar suprafața sa este mobilă (se deplasează spre interiorul soluției). În plus, electroliza se desfășoară în regim neconvectiv, deci soluția este imobilă. Toate aceste caracteristici determină creșterea curentului electrochimic în timpul de viață al unei picături, de unde rezultă că intensitatea curentului electrochimic variază în timp.

Tratarea teoretică a proceselor electrochimice care au loc la nivelul electrodului de mercur picurător implică luarea în considerare a tuturor particularităților specifice acestui tip de electrod.

În continuare se va deduce relația care exprimă dependența curentului electrochimic de parametrii experimentali, pornind de la modelul simplificat prezentat în Secțiunea 6.1. Astfel, așa cum s-a dedus în Secțiunea 6.1, pentru un proces de electrod a cărui viteză de desfășurare este determinată de difuziunea reactanților, curentul electrochimic este de forma:

$$i = nAF \frac{D_O}{\delta_O} (c_{O,s} - c_{O,i}) \quad (6.88)$$

În cazul particular al EMP, grosimea stratului de difuziune (δ_O) este funcție de timp și se exprimă prin relația:

$$\delta_O = \left(\frac{3}{7} \pi D_O t \right)^{1/2} \quad (6.89)$$

Aria picăturii de mercur depinde, de asemenea, de timp conform relației (6.85).

Rezultă astfel că la un moment oarecare, t , din timpul de viață al picăturii, se înregistrează un curent instantaneu egal cu:

$$i(t) = 0,732 n F D_O^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c_{O,s} - c_{O,i}) \quad (6.90)$$

în care i este curentul electrolitic (în μA); n este coeficientul stoechiometric al electronului în reacția electrochimică; F este constanta Faraday; D_O , coeficientul de difuziune al speciei electroactive, O (în $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$); m , debitul capilarei (în $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$); t , timpul (în s) iar $c_{O,s}$ și $c_{O,i}$ sunt concentrații molare (în $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$).

Curentul definit prin relația (6.90) depinde de două necunoscute: $c_{O,s}$ și $c_{O,i}$, dintre care numai prima prezintă interes din punct de vedere analitic. Mărimea $c_{O,i}$ se elimină prin ajustarea potențialului de electrod la o valoare mult mai negativă decât potențialul standard, astfel încât $c_{O,i} \cong 0$. În aceste condiții se înregistrează curentul-limită de difuziune:

$$i_{c,d}(t) = 0,732nFD_O^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c_{O,s} \quad (6.91)$$

Se observă că intensitatea curentului crește proporțional cu $t^{1/6}$, fapt ilustrat în Fig. 6.16, în care scala orizontală a fost divizată în intervale de timp egale cu timpul de picurare. Pentru fiecare picătură de mercur, curentul crește conform relației (6.91) și scade la zero în momentul desprinderii picăturii.

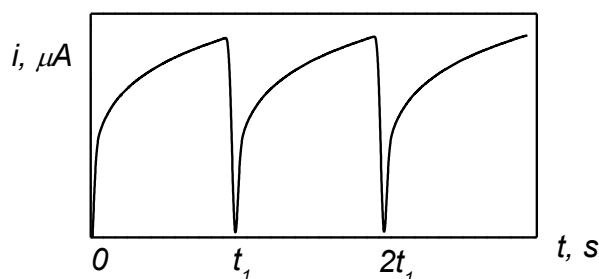


Fig. 6.16: Dependența curentului instantaneu de timp, în condițiile menținerii potențialului la o valoare constantă.

Deși valoarea curentului instantaneu este dependentă de concentrație, măsurarea acestuia este relativ dificilă. Mult mai convenabilă este măsurarea valorii medii a curentului, definite astfel:

$$\bar{i} = \frac{I}{t_l} \int_0^{t_l} i(t) dt \quad (6.92)$$

unde integrala reprezintă cantitatea de electricitate corespunzătoare intervalului de timp egal cu t_l . Ținând cont de relația (6.90), rezultă pentru curentul de difuziune mediu, înregistrat la un potențial oarecare expresia:

$$\bar{i} = 0,627nFD_O^{1/2}m^{2/3}t_l^{1/6}(c_{O,s} - c_{O,i}) \quad (6.93)$$

Corespunzător, curentul-limită de difuziune catodic mediu este:

$$\bar{i}_{c,d} = 0,627nFD_O^{1/2}m^{2/3}t_l^{1/6}c_{O,s} \quad (6.94)$$

Curentul mediu este independent de timp și, ca urmare, se afirmă că metoda polarografică este caracterizată printr-un **regim pseudostaționar**. Uneori, din motive de simplitate, curentul-limită de difuziune mediu se va nota fără bara orizontală, care marchează medierea.

Curba curent funcție de potențial, înregistrată prin metoda polarografică, poartă denumirea de **polarogramă**. Fiecărui proces de electrod îi corespunde o undă polarografică (Fig. 6.17). Oscilațiile periodice ale curentului, datorate variației suprafeței electrodului, sunt parțial amortizate, pentru a se putea determina cu ușurință curentul mediu.

Ecuția curbei de polarizare pentru un proces catodic reversibil este de forma ecuației (6.49):

$$\bar{i} = \frac{\bar{i}_{c,d}}{1 + \exp\left[\frac{nF}{RT}(\varepsilon - \varepsilon_{1/2})\right]} \quad (6.95)$$

fiind denumită **ecuația Heyrovský - Ilkovič**.

Parametrii caracteristici unei unde polarografice sunt potențialul de semiundă ($\varepsilon_{1/2}$) și curentul-limită de difuziune (i_d), care se determină pe polarogramă așa cum se indică în Fig. 6.17.

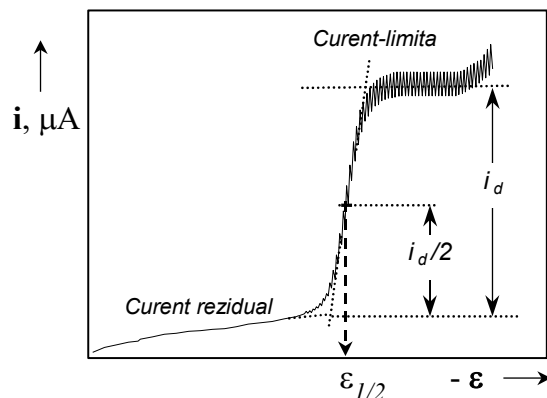


Fig. 6.17: Unda polarografică înregistrată pentru un proces catodic. Parametrii caracteristici ai unei unde polarografice sunt potențialul de semiundă ($\varepsilon_{1/2}$) și curentul-limită de difuziune (i_d).

Din punct de vedere analitic, cea mai importantă proprietate a curentului-limită de difuziune este relația de directă proporționalitate cu concentrația analitică a speciei electroactive. Astfel, relația (6.94) se poate scrie în forma:

$$\bar{i}_{c,d} = \aleph_O \cdot c_{O,s} \quad (6.96)$$

unde prin \aleph_O s-a notat mărimea numită **constantă Ilkovič**:

$$\aleph_O = 0,627nFD_O^{1/2} m^{2/3} t_l^{1/6} \quad (6.97)$$

La un potențial diferit de cel corespunzător curentului-limită se măsoară un curent care se exprimă în forma:

$$\bar{i}_c = \aleph_O (c_{O,s} - c_{O,i}) \quad (6.98)$$

În mod analog, se poate deduce că, în cazul unui proces anodic, funcția de etalonare este de tipul:

$$\bar{i}_{a,d} = -\aleph_R \cdot c_{R,s} \quad (6.99)$$

unde \aleph_R este constanta Ilkovič corespunzătoare:

$$\aleph_R = 0,627nFD_R^{1/2} m^{2/3} t_l^{1/6} \quad (6.100)$$

La un potențial diferit de cel corespunzător curentului-limită se obține un curent de oxidare (anodic) care se exprimă în forma:

$$\bar{i}_a = -\aleph_R (c_{R,s} - c_{R,i}) \quad (6.101)$$

Relația dintre curentul-limită de difuziune și concentrația reactantului este denumită **ecuația Ilkovič** și reprezintă expresia matematică a funcției analitice în analiza polarografică. Expresia acesteia este simplă, fiind, în coordonate curent-limită de difuziune - concentrația analitului, ecuația unei drepte care trece prin origine. Constanta Ilkovič se menține la o valoare constantă atunci când pe parcursul măsurătorilor nu se modifică parametrii caracteristici ai electrodului (m și t_l), iar compoziția electrolitului indiferent rămâne neschimbată. Mărimea constantei de proporționalitate se determină cu ajutorul unor soluții etalon.

O altă caracteristică importantă a curentului-limită mediu este dependența de înălțimea coloanei de mercur, exprimată în forma (6.102), dacă se substituie în (6.94) mărimile m și t_l prin expresiile (6.80), respectiv (6.82):

$$\bar{i}_d \propto h^{1/2} \quad (6.102)$$

Această caracteristică este utilizată în practică pentru a testa caracterul difuzional al unui proces de electrod.

În Fig. 6.18 se prezintă un set de polarograme obținute la diverse înălțimi ale coloanei de mercur. Fiecare polarogramă constă din două unde polarografice succesive, marcate 1 și 2, care corespund la două procese de electrod distincte. Este evident că, în cazul procesului de electrod 1, curentul-limită (i_l) nu depinde de parametrul h , în timp ce, pentru procesul 2, se constată creșterea progresivă a curentului-limită (i_2) pe măsura creșterii înălțimii coloanei de mercur. O reprezentare grafică în coordonate $i - h^{1/2}$ poate confirma caracterul difuzional al procesului de electrod 2. În același timp, faptul că i_l este independent de h , arată că, în acest caz, viteza reacției electrochimice nu este determinată de difuziune, ci de o reacție chimică la care participă analitul.

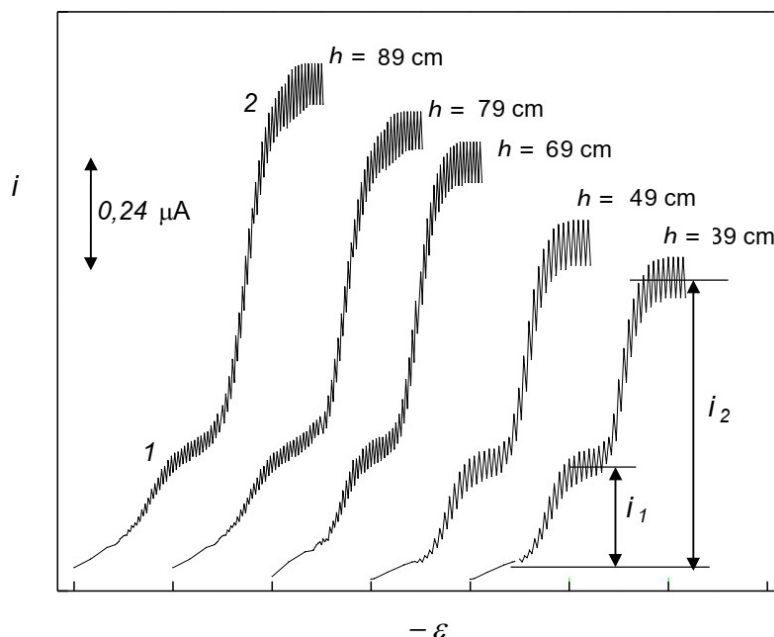


Fig. 6.18: Dependența curentului-limită de înălțimea coloanei de mercur (h). i_1 corespunde reducerii Ni^{2+} catalizată de ligandul 6-mercaptapurina-9D-riboza (MPR)³, etapa determinantă de viteză fiind o reacție chimică. i_2 se datorează reducerii directe a ionului Ni^{2+} . Condiții experimentale: Ni^{2+} 0,33 mmol/l; MPR 0,004 mmol/l; pH 7,83. Potențialul inițial pentru fiecare înregistrare este $-0,4 \text{ V vs ECS}$. Scala de potențial: 0,4 V/diviziune.

Prin intermediul coeficientului de difuziune, curentul-limită depinde de temperatură. Coeficientul de variație relativă cu temperatura este de circa 1 - 2% grd^{-1} , ceea ce înseamnă că variații de câteva grade nu produc modificări semnificative ale curentului.

Conform Secțiunii 6.1.6, potențialul de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, este potențialul la care curentul electrolic este egal cu jumătate din curentul-limită. În general, potențialul de semiundă nu depinde de concentrația analitului, dar depinde de compoziția soluției (pH, natura și concentrația liganzilor, natura solventului).

Potențialul de semiundă, determinat în condiții bine precizate, permite identificarea analitului (analiza calitativă) prin comparație cu date din literatură sau cu valori măsurate pentru soluții-etalon.

În Tabelul 6.3 sunt prezentate, pentru exemplificare, potențialele de semiundă ale unor cationi metalici, pentru diverse compoziții ale electrolitului indiferent. Influența complexării asupra proprietăților analitice ale ionilor metalici are aplicații importante în analiza polarografică. Se observă astfel că, în prezența unui complexant puternic (CN^- sau NH_3), potențialul de semiundă se deplasează spre valori mai negative în comparație cu un mediu necomplexant.

³ Ana Ion, *Teză de doctorat*, Universitatea Politehnica din București, 1997.

Această proprietate se aplică pentru mascarea unor ioni sau pentru deplasarea unei polarografice într-un domeniu convenabil de potențiale, pentru a se evita interferențele.

Tabelul 6.3: Potențialele de semiundă ale undelor de reducere corespunzătoare unor procese de electrod de tipul $M^{2+} + 2e \rightarrow M^0(Hg)$, măsurate față de electrodul de calomel saturat ca electrod de referință.

Cation	Mediu necomplexant	KCN 1 mol/l	KCl 1 mol/l	NH ₃ 1 mol/l NH ₄ 1 mol/l
Cd ²⁺	- 0,62	-1,16	- 0,60	- 0,81
Zn ²⁺	-1,04	*	-1,05	-1,38
Ni ²⁺	-1,10	-1,40	-1,10	-1,10
Pb ²⁺	- 0,42	- 0,74	- 0,44	*
Cu ²⁺	+ 0,02	*	+0,04** - 0,23	- 0,24** - 0,54
Co ²⁺	*	-1,45	-1,24	-1,36

* Nu se înregistrează unde polarografice.

** În aceste condiții, reducerea cuprului se produce în două etape distincte, implicând cuplurile Cu²⁺/Cu⁺ și respectiv Cu⁺/Cu⁰.

6.3.3. Aspecte experimentale în analiza polarografică

a) Celula polarografică

În Fig. 6.19 (A) se prezintă o celulă polarografică cu doi electrozi realizată după modelul Novak, iar în Fig. 6.19 (B) este prezentată o celulă electrochimică cu trei electrozi. Componentele unei celule polarografice sunt electrodul de mercur picurător, electrodul de referință și, eventual, un electrod auxiliar.

Electrodul de referință poate fi un strat de mercur cu suprafața mare sau un electrod de referință secundar, de tipul celor prezentați în Capitolul 5. Este important ca potențialul electrodului de referință să rămână constant chiar și atunci când celula este străbătută de un curent electrolitic moderat (sub 50 μA).

În unele situații, urmele de ioni proveniți din electrodul de referință (K⁺, Cl⁻, Ag⁺) pot avea un efect perturbator asupra probei. În astfel de situații, contactul electrodului de referință cu soluția se realizează în mod indirect, prin intermediul unei punți electrolitice.

Electrodul auxiliar (confectionat din platină, grafit sau mercur) se utilizează îndeosebi atunci când soluția are o rezistență electrică mare și se recurge la sistemul cu trei electrozi (Fig. 6.19 (B))

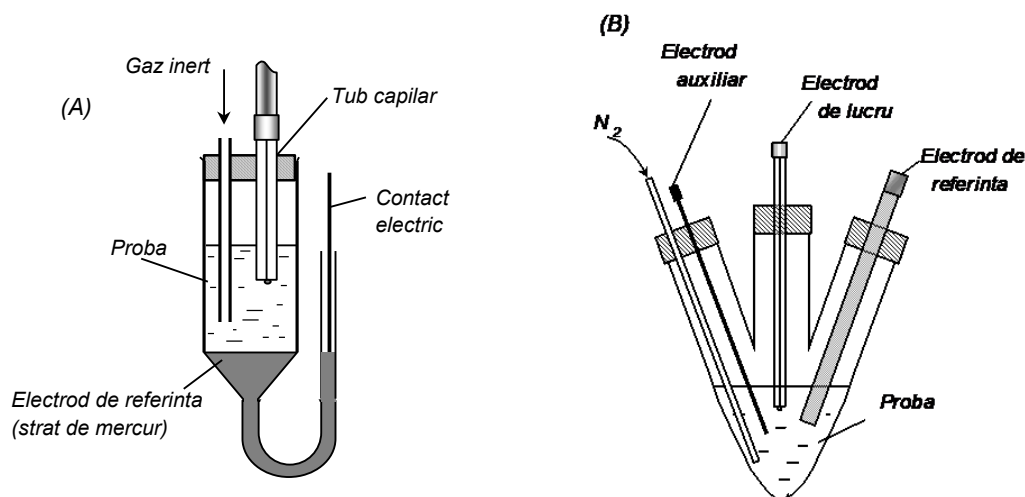


Fig. 6.19: (A) Celula polarografică de tip Novak.
(B) Celulă electrochimică cu trei electrozi.

b) Înregistrarea undelor polarografice

Instrumentul utilizat în determinări polarografice poartă numele de **polarograf**. Schema unui polarograf pentru determinări cu celulă având 2 electrozi este prezentată în Fig. 6.20 (A). Pentru a asigura desfășurarea electrolizei, se aplică celei o tensiune continuă, variabilă în timp cu o viteză de circa 2 – 5 mV/s, conform reprezentării din Fig. 6.1 (A). Viteza de variere a tensiunii se menține la o valoare suficient de mică pentru a putea neglija schimbarea potențialului de electrod pe durata de viață a unei picături de mercur. Așadar, pentru fiecare picătură, reacția de electrod se desfășoară la un potențial aproximativ constant și faptul că tensiunea variază nu are nici o influență asupra rezultatelor experimentale.

Tensiunea electrică aplicată se exprimă astfel:

$$U = \varepsilon_{ref} - \varepsilon_{EMP} + iR \quad (6.103)$$

unde ε_{ref} este potențialul electrodului de referință (mărimă constantă pe parcursul electrolizei), ε_{EMP} este potențialul electrodului de lucru (variabil în timp) iar termenul iR desemnează căderea de tensiune ohmică pe celula având rezistența electrică R și străbătută de curentul i . Dacă mărimile i și R au valori suficient de mici încât produsul iR este sub 1 mV, atunci cel de-al treilea termen din relația (6.103) este neglijabil. În aceste condiții rezultă că potențialul electrodului de lucru este:

$$\varepsilon_{EMP} = \varepsilon_{ref} - U \quad (6.104)$$

Întrucât potențialul electrodului de referință rămâne constant pe parcursul determinărilor, rezultă că modificarea tensiunii externe are drept consecință doar modificarea potențialului electrodului de lucru.

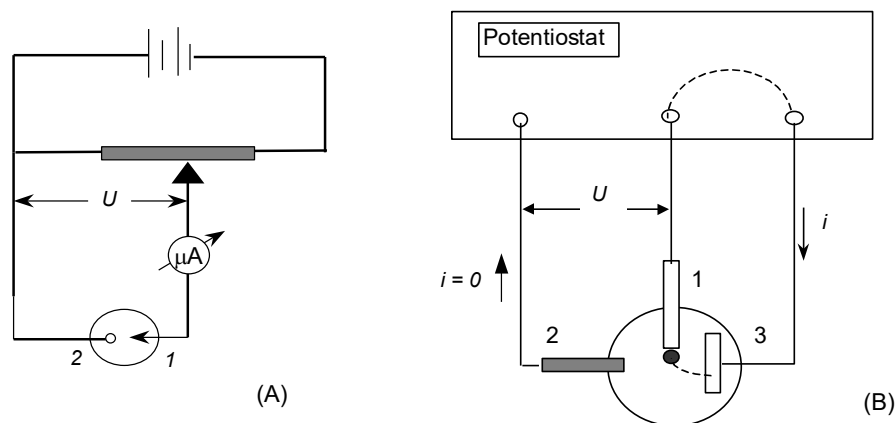


Fig. 6.20 (A) - Schema montajului experimental pentru determinări polarografice utilizând celula cu doi electrozi: electrod de lucru (1) și electrod de referință (2).
 (B) - Instalația polarografică cu trei electrozi: electrod de lucru (1), electrod de referință (2) și electrod auxiliar (3). Liniile punctate marchează traseul curentului; acesta circulă între electrozii 1 și 3. Intensitatea curentului între electrozii 1 și 2 este neglijabilă, ceea ce permite reglarea potențialului pentru electrodul 1 fără o influență semnificativă a căderii de tensiune ohmice.

Polarograful realizează modificarea în timp a potențialului electrodului de lucru și, totodată, înregistrează curbele curent – potențial. Instrumentul este prevăzut cu o serie de opțiuni precum selectarea domeniului de potențiale în care urmează a se efectua înregistrarea, alegerea vitezei de variere a potențialului și reglarea gradului de amortizare a oscilațiilor de curent, produse ca urmare a desprinderii periodice a picăturii.

Dacă termenul iR are o valoare apreciabilă (de exemplu, când se lucrează cu soluții neapoase), se utilizează o celulă polarografică cu trei electrozi (Fig. 6.19. B), cuplată la un sistem prevăzut cu **potențiostat** (Fig. 6.20 B).

c) Compoziția probei în analiza polarografică

Rezultatul determinării polarografice depinde nu numai de proprietățile analitului ci și de natura solventului, de electrolitul indiferent, de prezența sau absența oxigenului dizolvat în probă, precum și de prezența unei substanțe superficial-active.

Analitul este o substanță organică sau anorganică, care este activă electrochimic. Concentrația acestuia poate fi cuprinsă între circa 10^{-5} și 10^{-3} mol/l.

Solventul poate fi apa sau un solvent organic cu constanta dielectrică destul de mare pentru a asigura disocierea electrolitică a compușilor ionici dizolvați. Astfel de solvenți sunt dimetilformamida, acetonitrilul, dimetilsulfoxidul, alcoolii inferiori sau amestecuri de apă cu astfel de solvenți.

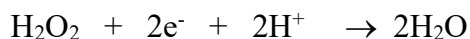
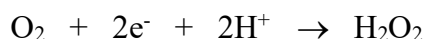
Solvenții neapoși se folosesc atunci când analitul nu este solubil în apă, situație foarte des întâlnită în polarografia organică.

Electrolitul indiferent (denumit și electrolit-suport) este un electrolit fără activitate electrochimică în domeniul de potențiale în care se efectuează determinările polarografice. Concentrația lui este de circa 50 – 100 de ori mai mare decât concentrația analitului, astfel încât numărul de transport al acestuia să se reducă la o valoare neglijabilă. În acest fel, se suprimă migrarea analitului și singurul mecanism de transport rămâne difuziunea.

De asemenea, electrolitul indiferent asigură diminuarea rezistenței electrice a soluției, ceea ce determină diminuarea căderii de tensiune ohmică pe celulă. În unele cazuri, electrolitul indiferent are și rolul de sistem tampon sau de ligand al speciei electroactive, influențând astfel potențialul de semiundă.

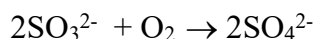
Deoarece concentrația electrolitului indiferent este mai mare decât cea a analitului, se impun precauțiuni deosebite legate de efectele nedorite pe care le-ar putea avea eventuale impurități electrochimic active, prezente în reactivii utilizați.

Îndepărtarea oxigenului dizolvat în probă se impune ca urmare a faptului că acesta este electrochimic activ. Astfel, în domeniul de potențiale 0 – -1V oxigenul produce două unde succesive de reducere, corespunzătoare reacțiilor:



Ca urmare, undele polarografice de interes pot fi mascate sau deformate în prezența oxigenului dizolvat.

Metoda chimică de îndepărtare a oxigenului dizolvat constă în adăugarea în probă a unui agent reducător. Unul dintre reactivii chimici folosiți în acest scop este sulfitul de sodiu, care reacționează astfel:



Această reacție se poate aplica numai în soluții neutre sau bazice; în mediu acid se produce acid sulfuros, care se descompune. Reacția este lentă și poate conduce la contaminarea probei cu impurități provenite din reactivul utilizat.

Purjarea probei cu un gaz inert din punct de vedere chimic (azot, hidrogen, argon) pentru o perioadă de timp de circa 5 – 10 min duce la îndepărtarea oxigenului fără riscul contaminării și fără restricții privind compoziția soluției. În timpul înregistrării polarogramei, curentul de gaz se dirijează deasupra probei, pentru a împiedica absorbția oxigenului din atmosferă.

Deseori, este necesar să se adauge soluției o **substanță superficial-activă**, pentru a preveni apariția maximelor polarografice. Maximele polarografice deformează unda polarografică în domeniul curentului-limită, așa cum se poate observa în Fig. 6.21, ceea ce conduce la imposibilitatea măsurării cu exactitate a acestuia.

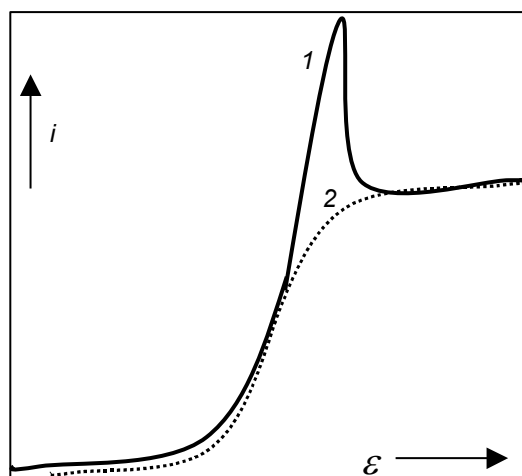


Fig. 6.21: Unda polarografică cu maxim (1) și înregistrarea polarografică corespunzătoare după adăugarea în probă a unui agent tensioactiv (2).

Cauza apariției acestor maxime o constituie fenomenul de convecție spontană produsă în apropierea electrodului, ca urmare a faptului că tensiunea interfacială la interfața electrod de mercur/soluție nu are o valoare uniformă pe întreaga suprafață a electrodului. Fenomenul de convecție are drept consecință creșterea fluxului de substanță electroactivă spre electrod și, implicit, creșterea curentului electrolitic mult peste valoarea determinată de transportul prin difuziune.

Factorii care determină apariția maximelor polarografice sunt deosebit de complecși, iar printre aceștia se remarcă compoziția soluției analizate, natura speciei electroactive, înălțimea coloanei de mercur, diametrul capilarei. Pentru a împiedica apariția maximelor polarografice se adăugă în probă o cantitate minimă de substanță superficial activă (gelatină, Triton, metilceluloză). Aceste substanțe se adsorb pe suprafața picăturii de mercur, ceea ce determină uniformizarea tensiunii interfaciale. Cantitatea minimă de agent tensioactiv, necesară pentru înlăturarea maximelor polarografice, se determină prin încercări succesive. O concentrație prea mare a acestuia poate produce deformarea undei polarografice.

6.3.4. Caracteristicile electrodului de mercur picurător

Electrodul de mercur picurător prezintă o serie de avantaje față de ceilalți electrozi, avantaje care rezultă din însăși natura și modul său de funcționare. Astfel, prin picurarea mercurului se îndepărtează din zona de reacție produșii reacției electrochimice. Ca urmare, electroliza se desfășoară în condiții reproductibile și invariabile în timp. De asemenea, domeniul de potențiale accesibil investigațiilor electrochimice este extrem de larg (în jur de 2 V), în special în zona catodică, fiind mult mai larg decât în cazul electrozilor solizi. Limitele acestui domeniu sunt marcate în Fig. 6.22 și, de obicei, sunt determinate de desfășurarea următoarelor procese de electrod: oxidarea anodică a mercurului și reducerea unei componente a electrolitului indiferent. În Tabelul 6.4 se

prezintă comparativ domeniile de potențiale accesibile studiilor voltametrice cu electrozi de lucru confecționați din diverse materiale.



Fig. 6.22: Domeniul de potențiale accesibil studiilor polarografice.

Tabelul 6.4: Domenii de potențiale accesibile studiilor voltametrice în diverși electroliti-suport și cu diverși electrozi de lucru.

Electrod	Electrolit suport	Domeniul de potențiale, mV vs ECS
Hg	H ₂ SO ₄ 1 mol/l	+400 - - 1050
	KCl 1 mol/l	+100 - -1850
	NaOH 1 mol/l	-100 - -1900
	Et ₄ NOH 0,1 mol/l	-50 - -2500
Pt	H ₂ SO ₄ 1 mol/l	+1300 - -400
	NaOH 1 mol/l	+700 - -900
Grafrit	HClO ₄ 1 mol/l	+1500 - +100
	KCl 0,1 mol/l	+1000 - -1400

6.3.5. Curentul rezidual

Determinarea polarografică se bazează pe măsurarea curentului de difuziune (i_d), care este proporțional cu concentrația analitului. **Curentul măsurat** (i_t) este, însă, diferit de i_d , datorită unor fenomene secundare, care

generează **curentul rezidual** (i_r). Ca urmare, curentul total rezultă din însumarea celor două componente:

$$i_t = i_d + i_r \quad (6.105)$$

În mod normal, i_r este foarte mic în raport cu i_d și acesta se poate determina după efectuarea unor corecții aplicate curentului total (Fig. 6.17).

Astfel de corecții nu mai sunt posibile atunci când concentrația este atât de mică încât i_d are valori comparabile cu i_r . Valoarea respectivă a concentrației reprezintă **limita de detecție** a metodei. Îmbunătățirea acesteia se poate realiza dacă se cunosc și se înlătură cauzele care determină apariția curentului rezidual.

Curentul rezidual se datorează, în parte, unor reacții de electrod la care participă urmele de oxigen dizolvat sau impurități provenite din reactivii utilizați. În principiu, aceste cauze se pot înlătura prin organizarea corectă a experimentelor.

O altă componentă a curentului rezidual își are originea în procesele de redistribuire a sarcinilor electrice în stratul dublu-electric de la interfața metal-soluție (Fig. 3.4). Deoarece electrodul se menține la un potențial diferit de cel al soluției, interfața se comportă ca un condensator electric. Variația sarcinii electrice (Q) la suprafața electrodului determină apariția **curentului capacitiv** (i_C):

$$i_C = \frac{dQ}{dt} \quad (6.106)$$

Sarcina electrică depinde de diferența de potențial dintre metal și soluție (ΔV), ca și de capacitatea electrică (C) a condensatorului constituit din stratul dublu-electric:

$$Q = C\Delta V \quad (6.107)$$

La rândul ei, capacitatea electrică este determinată de suprafața electrodului (A), de distanța (l) între zonele cu sarcini opuse (Fig. 3.4) și de constanta dielectrică a soluției (ε_{diel}):

$$C = \varepsilon_{diel} \frac{A}{l} \quad (6.108)$$

Ținând cont de aceasta, rezultă:

$$Q = A\varepsilon_{diel} \frac{\Delta V}{l} \quad (6.109)$$

Dacă potențialul de electrod este constant, singura mărime variabilă în timp este suprafața (ecuația (6.85)), care crește proporțional cu $t^{2/3}$. Ca urmare, conform ecuațiilor (6.106) și (6.109), curentul capacitiv scade în timp, proporțional cu $t^{-1/3}$ (Fig. 6.23):

$$i_C(t) \propto \frac{I}{t^{1/3}} \quad (6.110)$$

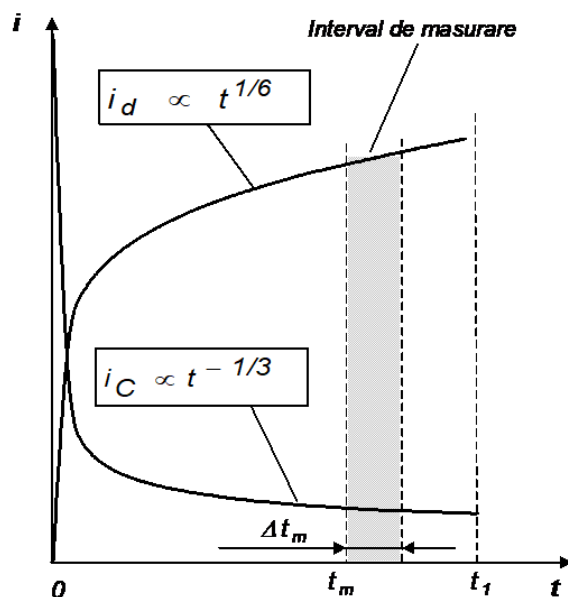


Fig. 6.23: Variația în timp a curentului de difuziune (i_d) și a curentului capacitiv (i_C) pentru electrodul de mercur picurător.

Curentul capacitiv mediu rezultă astfel:

$$\bar{i}_C = \frac{I}{t_l} \int_0^{t_l} i_C dt \propto t_l^{-1/3} \quad (6.111)$$

Se observă că o valoare prea mică a timpului de picurare conduce la valori relativ mari ale curentului capacitiv, ceea ce influențează în mod nefavorabil limita de detecție.

Curentul capacitiv crește, de asemenea, cu creșterea debitului mercurului (m), deoarece acesta determină viteza de variație a suprafeței (ecuația (6.85)).

Atunci când soluția nu conține impurități electrochimic active, curentul rezidual este egal cu curentul capacitiv. Acesta determină limita de detecție a metodei polarografice, situată în jur de 10^{-5} M.

6.3.6. Tast-polarografia

Raportul \bar{i}_d / \bar{i}_C este constant în condiții date, pe când raportul $i_d(t) / i_C(t)$ crește în timp (Fig. 6.23). Rezultă că se poate modifica limita de detecție dacă se recurge la măsurarea curentului instantaneu într-un interval de timp limitat (Δt_m), cu puțin înainte de desprinderea picăturii de mercur. Acesta este principiul metodei denumite **tast-polarografie**. Curentul măsurat în această

metodă este valoarea medie pe durata intervalului de eşantionare, Δt_m , iar componenta utilă a curentului total măsurat astfel este dată de ecuația (6.90), în care se substituie t cu t_m . Această substituție este corectă numai dacă $\Delta t_m \ll t_m$.

Curba polarografică se obține prin reprezentarea grafică a curentului eşantionat în funcție de potențial. Forma acestei curbe este identică cu cea a curbelor de polarizare pentru procese în regim staționar (ecuațiile (6.49), (6.51)) iar curentul-limită este proporțional cu concentrația reactantului (ecuația (6.91)).

Limita de detecție a metodei tast-polarografice este în jur de $5 \cdot 10^{-6}$ M, ceea ce reprezintă o modificare relativ mică în raport cu varianta clasică. Acest fapt se datorează consumării analitului în zona interfacială, în intervalul de timp $0 - t_m$.

Tast-polarografia demonstrează că raportul $i_d(t)/i_c(t)$ poate fi îmbunătățit pe baza faptului că cele două componente variază în timp după legi diferite. Acest principiu a fost aplicat pentru fundamentarea unor metode polarografice avansate, caracterizate prin limite de detecție situate sub 10^{-6} M (Secțiunea 6.4).

6.3.7. Electrocul de mercur cu curgere controlată

În cazul electrocului de mercur picurător, curentul capacitiv se datorează variației în timp a suprafeței. Rezultă că se poate suprima curentul capacitiv dacă se menține constantă suprafața electrocului în intervalul de timp în care se efectuează măsurătoarea. În acest scop, se utilizează electrozi de mercur prevăzuți cu o valvă acționată în mod automat (Fig. 6.24). Închiderea sau deschiderea valvei este comandată de un dispozitiv electronic, sincronizat cu sistemul de aplicare a potențialului de electrod și de măsurare a curentului. Un dispozitiv electromecanic determină desprinderea picăturii de mercur după încheierea unui ciclu de măsurare. Curgerea mercurului prin tubul capilar se produce prin cădere liberă sau sub efectul presiunii create în rezervor, cu ajutorul unui gaz comprimat.

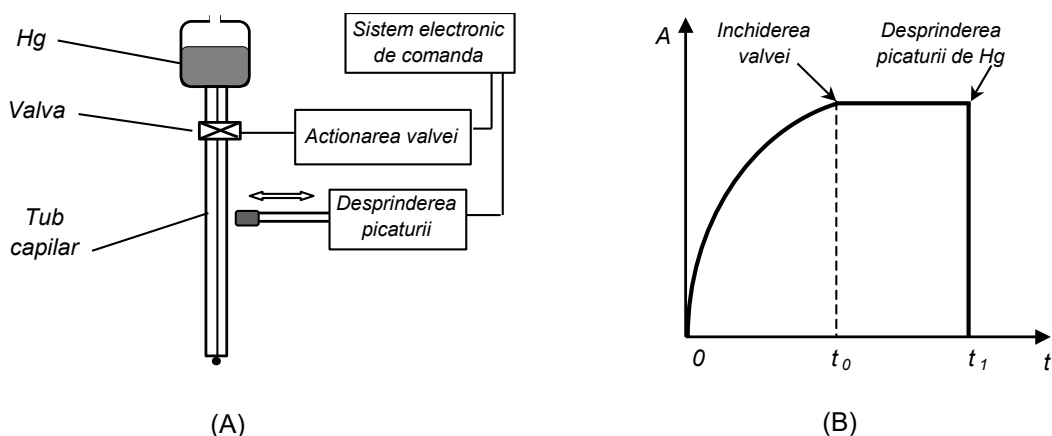


Fig. 6.24: Electrocul de mercur cu curgere controlată. (A) Reprezentare schematică. (B) Variația în timp a suprafeței electrocului.

Un astfel de dispozitiv poate funcționa în trei moduri diferite. Dacă valva se menține deschisă, dispozitivul funcționează ca un electrod de mercur picurător având timpul de picurare reglabil, în mod independent de presiunea aplicată asupra mercurului din rezervor. Procesele de electrod se vor desfășura în concordanță cu teoria metodei polarografice numai dacă debitul de mercur și timpul de picurare se încadrează în limitele indicate în Secțiunea 6.3.1. Valori prea mari ale debitului determină convecția soluției în vecinătatea electrodului și, în consecință, abateri de la condițiile metodei polarografice.

Modul de funcționare ilustrat de Fig. 6.24 (B) presupune închiderea valvei la momentul t_0 , după care suprafața rămâne constantă. În intervalul de timp de la t_0 la t_f se efectuează excitarea sistemului electrochimic și măsurarea variabilei de răspuns. Această variantă este denumită **electrod-picătură de mercur statică** (în engleză "static mercury drop electrode", abreviat SMDE). Electrocul static este convenabil pentru determinări prin tast-polarografie sau prin metode polarografice avansate (Secțiunea 6.4.2).

A treia variantă presupune formarea picăturii de mercur prin deschiderea valvei, urmată de stoparea curgerii și menținerea picăturii pe o durată nedefinită. Dispozitivul va funcționa, în acest caz, ca un **electrod-picătură de mercur suspendată** (în engleză "hanging mercury drop electrode", abreviat HMDE). În această formă, electrocul este utilizat în voltametria cu pre-concentrare electrochimică (Secțiunea 6.4.8) sau în alte metode care necesită un electrod de mercur cu suprafața invariabilă.

6.3.8. Caracteristici analitice ale metodei polarografice

Rezoluția metodei se exprimă prin diferența dintre potențialele de semiundă ale undelor polarografice succesive. Astfel, pentru o bună determinare a parametrilor undelor polarografice succesive, este necesar ca potențialele de semiundă ale acestora să difere cu cel puțin 150 – 200 mV. Metoda se remarcă, în acest sens, prin faptul că permite determinarea simultană a mai multor substanțe atunci când diferențele între potențialele de semiundă succesive sunt suficient de mari și este posibilă înregistrarea undelor polarografice distincte. Această caracteristică este ilustrată în Fig. 6.25 prin undele polarografice înregistrate pentru o probă care conține cationii Cu^{2+} , Cd^{2+} și Zn^{2+} .

Conform înregistrării prezentate în Fig. 6.25, rezultă că în tampon amoniacal cei trei cationi pot fi determinați simultan întrucât se înregistrează unde polarografice distincte, specifice fiecărui ion. Pentru ionul Cu^{2+} se înregistrează două unde de reducere, deoarece în cursul reacției electrochimice rezultă specia intermediară Cu^+ , care, în tampon amoniacal, se stabilizează sub forma complexului $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$, iar acesta se reduce la potențiale catodice mai mici (în sens algebric).

Limita de detecție a metodei este determinată de mărimea semnalului de fond (curentul rezidual) și se situează în jurul valorii 10^{-5} mol/l (conform Secțiunii 6.3.5).

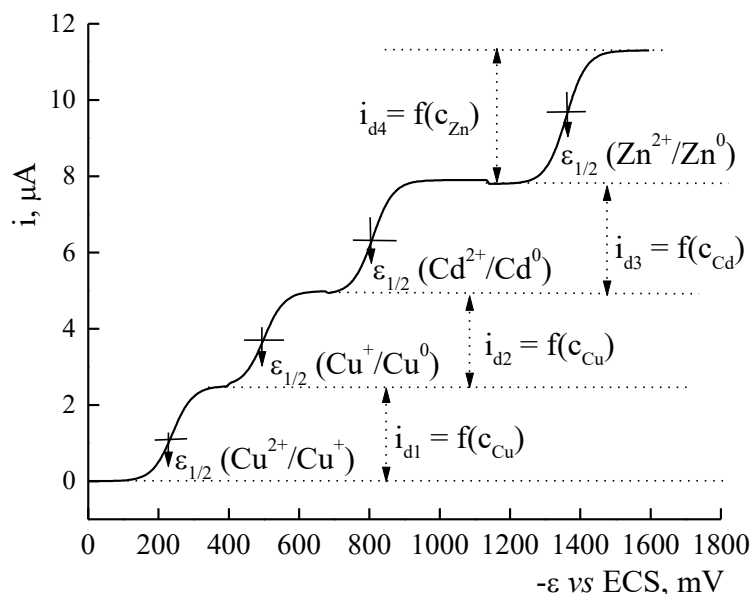


Fig. 6.25: Înregistrare polarografică cu trepte multiple, obținută la analiza unei probe care conține cationii Cu^{2+} , Cd^{2+} și Zn^{2+} . Electroliț indiferent, sistemul tampon NH_4OH (1 M) - NH_4Cl (1 M).

Îmbunătățirea performanțelor analitice ale metodelor polarografice de analiză se poate realiza prin diverse căi, precum prelucrarea electronică a răspunsului în vederea reducerii ponderii semnalului de fond, pre-concentrarea electrolițică a analitului prin formarea de amalgam sau prin adsorbție pe suprafață electrodului sau prin amplificarea chimică a semnalului prin efecte catalitice.

Prelucrarea electronică a semnalului în vederea reducerii semnalului de fond s-a realizat pornind de la observația că raportul dintre curentul electrolițic și curentul capacitiv atinge o valoare maximă spre sfârșitul perioadei de picurare, deci atunci când $t \rightarrow t_l$ (Fig. 6.23). Ca urmare, valorificându-se progresele în domeniul electronicii, s-au elaborat noi tehnici de înregistrare a curbelor polarografice, bazate în principal pe măsurarea curentului în condițiile atingerii raportului maxim curent electrolițic/curent capacitiv. Astfel de metode sunt prezentate în Secțiunea 6.4.

Tehnicile voltametrice bazate pe pre-concentrare au condus la extinderea aplicațiilor metodelor voltametrice astfel încât să fie posibile determinările analitice la concentrații de $10^{-10} - 10^{-7}$ mol/l. Principiile acestor tehnici sunt prezentate de asemenea în Secțiunea 6.4.

Efectele catalitice în reacțiile electrochimice reprezintă o altă cale de a îmbunătăți performanțele analitice ale metodelor voltametrice, în general. O succintă prezentare a proceselor electrocatalitice se găsește în Secțiunea 6.5.1, punctul e).

6.4. Metode voltametrice sensibile și ultrasensibile

6.4.1. Metoda cronoamperometrică

Limita de detecție a metodelor voltametrice este determinată de raportul între curentul faradaic (i_f) și cel capacitiv (i_C). Așa cum s-a demonstrat în cazul tast-polarografiei (Secțiunea 6.3.6), cele două componente se pot separa dacă se ține seama de faptul că fiecare dintre ele variază în timp cu viteze diferite. O separare mai eficientă se produce dacă se recurge la perturbarea rapidă a sistemului electrochimic, urmată de măsurarea curentului după un interval de timp suficient pentru ca raportul i_C/i_f să fie extrem de mic.

Acest principiu este ilustrat de metoda cronoamperometrică (Fig. 6.26), care constă în modificarea bruscă a potențialului de electrod, de la o valoare inițială, ε_i , până la o valoare constantă, ε_f . Totodată, se înregistrează variația curentului, i , în funcție de timp.

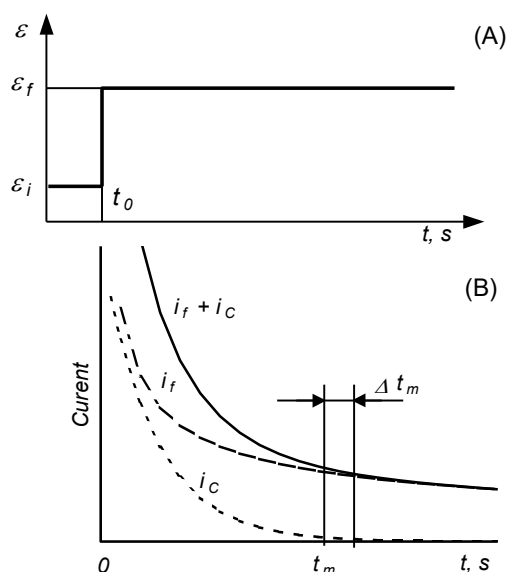


Fig. 6.26: Metoda cronoamperometrică: (A) variația potențialului de electrod; (B) variația curentului.

Componentele i_f și i_C nu pot fi înregistrate în mod independent, dar pot fi calculate pe baza unor tratări teoretice.

Se va considera, în continuare, cazul în care ε_i s-a ales astfel încât viteza reacției electrochimice să fie nulă ($\varepsilon_i \gg \varepsilon_{1/2}$ pentru o reacție catodică de forma $O + ne^- \rightarrow R$, cu $c_{R,s} = 0$).

a) Curentul faradaic

Curentul faradaic la un electrod plan se poate exprima cu ajutorul relației (6.34), în care $m_O = D_O / \delta_O$:

$$i_f = nFA \frac{D_O}{\delta_O} (c_{O,s} - c_{O,i}) \quad (6.112)$$

În absența convecției, grosimea stratului de difuziune (δ_O) crește în timp, cu atât mai rapid cu cât coeficientul de difuziune este mai mare. Această corelație se poate exprima în forma următoare:

$$\delta_O = k(D_O)^x t^y \quad (6.113)$$

unde k este o constantă adimensională iar x și y sunt coeficienți necunoscuți, care se vor determina prin analiză dimensională. Reamintindu-se că δ_O are dimensiunea unei lungimi (l), iar dimensiunea lui D_O este $[l]^2/[t]$, din (6.113) rezultă:

$$[l] = k \frac{[l]^{2x}}{[t]^x} [t]^y$$

Condiția de omogenitate dimensională conduce la ecuațiile $2x = 1$ și $y - x = 0$, de unde rezultă $x = y = 1/2$. Acest rezultat demonstrează că grosimea stratului de difuziune crește în timp, fiind proporțională cu $t^{1/2}$. Prin rezolvarea celei de a doua ecuații a lui Fick, rezultă $k = \sqrt{\pi}$. Cu aceste precizări, ecuația curentului (6.112) capătă forma următoare:

$$i_f = nFA \sqrt{\frac{D_O}{\pi t}} (c_{O,s} - c_{O,i}) \quad (6.114)$$

Dacă potențialul treptei se alege astfel încât $\varepsilon_f \ll \varepsilon^o$, se ajunge în zona curentului-limită ($i_{f,d}$), când $c_{O,i} = 0$. Rezultă astfel ecuația lui Cottrell pentru electrodul plan:

$$i_{f,d} = nFAc_{O,s} \sqrt{\frac{D_O}{\pi t}} \quad (6.115)$$

Conform acestei ecuații, curentul scade în timp de la o valoare foarte mare (pentru $t \rightarrow 0$), tinzând către zero și fiind proporțional cu $t^{-1/2}$. Curentul, este, totodată, direct proporțional cu concentrația reactantului.

Ecuațiile (6.114) și (6.115) sunt valabile și pentru electrozi sferici, dacă $\delta_O \ll r$, unde r este raza electrodului. În aceste condiții, se poate considera că traiectoriile de difuziune spre suprafața electrodului sunt paralele.

Expresia curentului pentru o valoare oarecare a potențialului se poate deduce recurgând la ipoteza că $c_{O,s}$ este constantă iar procesul de electrod are caracter reversibil. În aceste condiții, ecuația lui Nernst se poate scrie în forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{O,i}}{c_{R,i}} \quad (6.116)$$

Ținând seama de faptul că $c_{O,i} + c_{R,i} = c_{O,s}$ și notând:

$$P = \frac{c_{O,i}}{c_{R,i}} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (\varepsilon - \varepsilon^o) \right] \quad (6.117)$$

rezultă:

$$i_f = nFAc_{O,s} \sqrt{\frac{D_O}{\pi}} \cdot \frac{I}{I + P} \quad (6.118a)$$

sau:

$$i_f = \frac{i_{f,d}}{I + P} \quad (6.118b)$$

b) Curentul capacitiv

În absența unui curent faradaic, treapta de potențial generează doar curentul capacitiv (i_C), a cărui expresie se poate deduce considerând că celula se comportă asemenea unui condensator (stratul dublu-electric cu capacitatea C), conectat în serie cu un rezistor (rezistența electrică a soluției, R). Se poate demonstra că răspunsul unui astfel de circuit la aplicarea unei trepte de potențial $\Delta\varepsilon = \varepsilon_f - \varepsilon_i$ este dat de relația:

$$i_C = \frac{\Delta\varepsilon}{R} \exp \left(-\frac{t}{RC} \right) \quad (6.119)$$

Produsul RC reprezintă constanta de timp a celulei.

Așadar, curentul capacitiv scade exponențial în timp, cu atât mai rapid cu cât constanta de timp este mai mică. După un interval de timp egal cu $5RC$, i_C va avea o valoare egală cu numai 0,7 % din valoarea inițială ($\Delta\varepsilon / R$).

c) Principiile eșantionării curentului

Figura 6.26 (B) prezintă în mod schematic variația în timp a curentului faradaic și a celui capacitiv. Este evident că o valoare convenabilă a raportului i_f / i_C se obține numai dacă se măsoară curentul după un interval de timp (t_m) suficient de mare ($t_m > 5RC$). Instrumentele de măsură nu pot însă indica

valoarea instantanee, la un moment dat, ci valoarea medie, i_m , pentru un interval de timp Δt_m , denumit **interval de eșantionare sau interval de măsurare**:

$$i_m = \frac{I}{\Delta t_m} \int_{t_m}^{t_m + \Delta t_m} i(t) dt \quad (6.120)$$

Curentul i_m se atribuie momentului $t_m + \Delta t_m / 2$. De obicei, $t_m \gg \Delta t_m$ și, ca urmare, curentul măsurat se poate atribui, cu bună aproximație, momentului t_m .

Principiile ilustrate mai înainte constituie fundamentul unor metode polarografice avansate, prezentate în următoarele trei secțiuni. Aceste metode au fost inițiate de G. Barker și colaboratorii săi în perioada 1950 - 1960 și, ulterior, perfecționate cu ajutorul mijloacelor puse la dispoziție de electronica modernă.

6.4.2. Puls-polarografia normală (NPP)

Această metodă constă în aplicarea unor trepte de potențial succesive, având amplitudinea crescătoare cu o valoare constantă $\Delta \varepsilon$. Deoarece, după desprinderea picăturii de mercur, se revine la potențialul inițial, semnalul de excitare are formă de impuls (Fig. 6.27). Potențialul ε_i se alege astfel încât viteza reacției electrochimice să fie nulă înainte de aplicarea impulsului ($\varepsilon_i \gg \varepsilon^o$, pentru o reacție catodică).

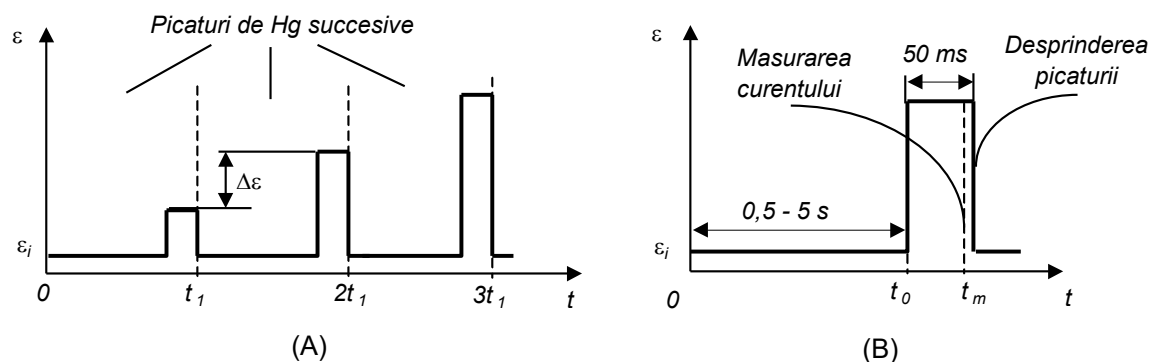


Fig. 6.27: Puls-polarografia normală. (A) Variația în timp a potențialului de electrod. (B) Parametrii unui impuls de potențial individual.

Pentru fiecare picătură de mercur se efectuează o eșantionare a curentului în așa fel încât curentul capacitiv, generat de aplicarea impulsului, să fie neglijabil. Reprezentând grafic aceste valori în funcție de potențialul impulsului, se obține **puls-polarograma normală**. Pentru un proces reversibil, ecuația acesteia se obține din relația (6.118), substituind variabila t cu parametrul $(t_m - t_0)$. Dacă $\varepsilon \ll \varepsilon^o$, rezultă $P = 0$ iar curentul atinge o valoare limită ($i_{d, NP}$), direct proporțională cu concentrația:

$$i_{d, NP} = nFAc_{O,s} \sqrt{\frac{D_O}{\pi(t_m - t_0)}} \quad (6.121)$$

Ecuția curbei i_{NP} funcție de potențialul impulsului capătă următoarea formă, identică, în esență, cu ecuația unei catodice reversibile pentru regimul staționar:

$$i_{NP} = \frac{i_{d, NP}}{1 + P} \quad (6.122)$$

Curentul-limită este direct proporțional cu concentrația (ecuația (6.121)), această relație fiind independentă de gradul de reversibilitate a sistemului electrochimic.

Deoarece electroliza se desfășoară numai pe durata impulsului, limita de detecție a puls-polarografiei normale este mai joasă decât cea a tast-polarografiei, fiind situată între 10^{-7} și 10^{-6} M. Rezoluția acestei metode nu este, însă, diferită de cea a polarografiei clasice.

Dacă se utilizează ca electrod de lucru electrodul de mercur picurător, persistă o componentă capacitivă, datorată variației în timp a suprafeței electrodului. Această componentă este absentă dacă se utilizează electrodul-picătură de mercur statică (Fig. 6.24) și se aplică impulsul de potențial în intervalul de timp în care aria electrodului este constantă. În felul acesta rezultă o ameliorare a limitei de detecție.

6.4.3. Puls-polarografia diferențială (DPP)

În această metodă (Fig. 6.28) se aplică fiecărei picături de mercur un potențial constant (ε_b), după care urmează un impuls cu amplitudinea invariabilă ($|\Delta\varepsilon| = 5 - 50$ mV). Potențialul de bază variază lent de la o picătură la alta ($\Delta\varepsilon_b = 1 - 5$ mV), astfel încât să se exploreze tot domeniul de potențiale caracteristic.

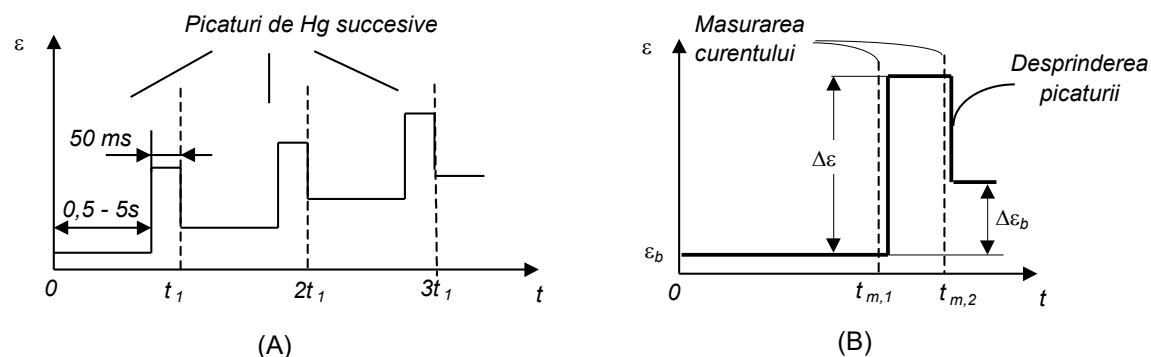


Fig. 6.28: Puls-polarografia diferențială. (A) Variația în timp a potențialului de electrod. (B) Parametrii impulsului de potențial și schema de măsurare a curentului.

Pentru fiecare picătură, măsurarea curentului se efectuează de două ori: înainte și după aplicarea impulsului, la momentele $t_{m,1}$ și, respectiv, $t_{m,2}$ (Fig. 6.28 (B)). Decalajul între momentul aplicării impulsului și momentul măsurării curentului asigură eliminarea componentei capacitive. În final, se reprezintă grafic diferența de curent ($\Delta i = i_2 - i_1$) în funcție de potențialul de la baza picului. Curba rezultată prezintă un maxim (numit în mod uzual "pic"), valoarea respectivă (Δi_{max}) fiind direct proporțională cu concentrația reactantului. Pentru procese reversibile, potențialul maximum este foarte apropiat de potențialul de semiundă (Fig. 6.29).

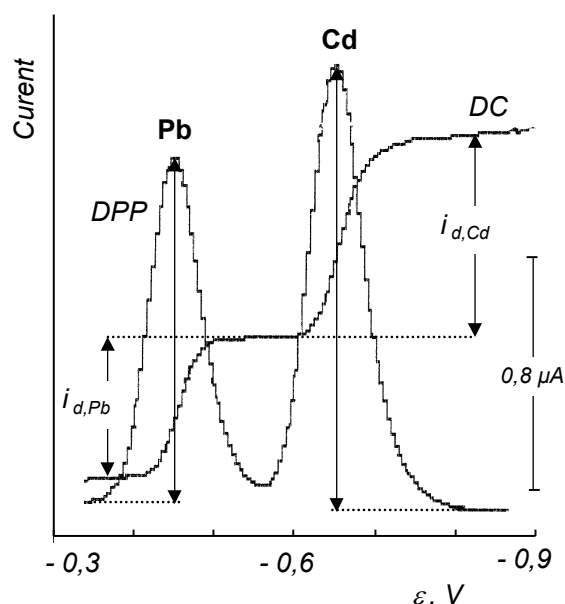


Fig. 6.29: Curbe polarografice înregistrate prin tast-polarografie (DC) și puls-polarografie diferențială (DPP) pentru o probă conținând Pb^{2+} și Cd^{2+} (20 ppm fiecare). Electroliu suport, HNO_3 0,01 M.

În condiții favorabile, puls-polarografia diferențială permite determinarea concentrației la nivelul de 10^{-8} M. În plus, forma de maxim a răspunsului conduce la o rezoluție superioară polarografiei clasice și puls-polarografiei normale.

Forma curbei poate fi explicată analizând efectele impulsului de potențial la diverse valori ale potențialului de bază. Dacă $\epsilon_b \gg \epsilon^o$ (pentru o reacție catodică), curentul faradaic este nul și aplicarea impulsului nu aduce nici o schimbare. Pentru $\epsilon_b \ll \epsilon^o$, i_l va fi egal cu curentul-limită iar aplicarea impulsului nu modifică valoarea curentului. Rezultă că $\Delta i = 0$ pentru valori ale potențialului foarte diferite de ϵ^o . În jurul valorii lui ϵ^o , impulsul de potențial determină modificarea concentrației la interfață. Această modificare se realizează

prin electroliză și determină creșterea curentului în raport cu cel măsurat la momentul $t_{m,l}$. Ca urmare, Δi are valori nenule numai la potențiale apropiate de ε^o .

Ecuția curbei (Δi vs. ε) se poate obține dacă se aplică ecuației (6.122) operația de diferențiere în raport cu variabila ε . Totodată, se substituie parametrul t_0 prin zero (în concordanță cu Fig. 6.28 (B)) și se consideră că $di \cong \Delta i$ și $d\varepsilon \cong \Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$. Rezultă astfel următoarea ecuație, valabilă dacă $|\Delta\varepsilon| < RT/nF$:

$$\Delta i = \frac{n^2 F^2}{RT} A c_{O,s} \Delta\varepsilon \sqrt{\frac{D_O}{\pi t_m}} \cdot \frac{P}{(1+P)^2} \quad (6.123)$$

Se poate demonstra că Δi are o valoare maximă (ecuația (6.124)) dacă $P = 1$ ($\varepsilon = \varepsilon^o$):

$$\Delta i_{max} = \frac{n^2 F^2}{RT} A c_{O,s} \Delta\varepsilon \sqrt{\frac{D_O}{\pi t_m}} \quad (6.124)$$

În relațiile de mai sus, $t_m \cong t_{m,l}$ pentru $(t_{m,2} - t_{m,l}) \ll t_m$ (Fig. 6.28 (B)).

Rezultă că semnalul maxim este proporțional cu concentrația reactantului și crește cu amplitudinea impulsului.

Ecuțiile (6.123) și (6.124) reprezintă cazuri-limită ale unor ecuații mai generale, deduse fără nici o restricție asupra mărimii lui $\Delta\varepsilon$.

O tratare riguroasă demonstrează că în cazul unui proces reversibil potențialul maximului (ε_p) este ușor diferit de potențialul de semiundă, conform relației:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{1/2} - \frac{\Delta\varepsilon}{2} \quad (6.125)$$

Rezoluția metodei este cu atât mai bună cu cât lărgimea picului la semi-înălțime ($w_{1/2}$) este mai mică. Ținând seama de ecuațiile (6.123) și (6.124), se poate demonstra că, pentru $|\Delta\varepsilon| < RT/nF$, rezultă următoarea relație:

$$w_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad (6.126)$$

Pentru valori mai mari ale amplitudinii, $w_{1/2}$ tinde spre $\Delta\varepsilon$.

Relația de directă proporționalitate între Δi_{max} și concentrație este valabilă și pentru procese ireversibile. În acest caz, relațiile teoretice au o formă mai complicată iar sensibilitatea este mai mică în comparație cu procesele reversibile.

Totodată, picul are o lărgime mai mare iar ε_p este mult mai negativ decât ε^o în cazul unei reacții catodice (Fig. 6.14 (A)).

Relațiile anterioare își păstrează, în mare măsură, valabilitatea și în cazul unui electrod non-polarografic (ca, de exemplu, un electrod solid sau electrodul-picătură de mercur suspendată). Aceasta se datorează faptului că, în momentul $t_{m,l}$ starea soluției la interfață este determinată de procesele de electroliză desfășurate în intervalul de timp anterior ($0 \rightarrow t_{m,l}$, Fig. 6.28(B)). Dacă starea fizică a suprafeței nu se modifică, sistemul se readaptează rapid la micile variații ale potențialului de bază ($\Delta\varepsilon_b$), chiar dacă electrodul rămâne imobil pe toată durata înregistrării polarogramei.

Puls-polarograma diferențială poate genera un răspuns tensametric (Secțiunea 6.4.6) în cazul substanțelor superficial-active. Caracterul faradaic sau tensametric al picului se poate determina cu ajutorul polarogramei normale, care nu prezintă nici o undă specifică în zona picului tensametric.

6.4.4. Voltametria cu undă rectangulară (SWV)

Ca și polarografia cu impulsuri, voltametria cu undă rectangulară permite separarea componentei faradaice de cea capacitivă prin eşantionarea curentului după un anumit interval de timp de la modificarea potențialului.

Electrodul de lucru în această metodă este un electrod staționar iar potențialul aplicat acestuia rezultă din însumarea a două componente (Fig. 6.30 (A)). Prima componentă (linia punctată) reprezintă potențialul de bază (ε_b), care variază în trepte cu înălțimea $\Delta\varepsilon_b$. A doua componentă (linia continuă) reprezintă o succesiune de impulsuri de potențial. Pentru fiecare treaptă a potențialului de bază se aplică două astfel de impulsuri, orientate alternativ de o parte și de alta a nivelului ε_b . În ansamblu, această componentă reprezintă un potențial periodic, de formă rectangulară, având amplitudinea $\Delta\varepsilon_p$ și perioada τ .

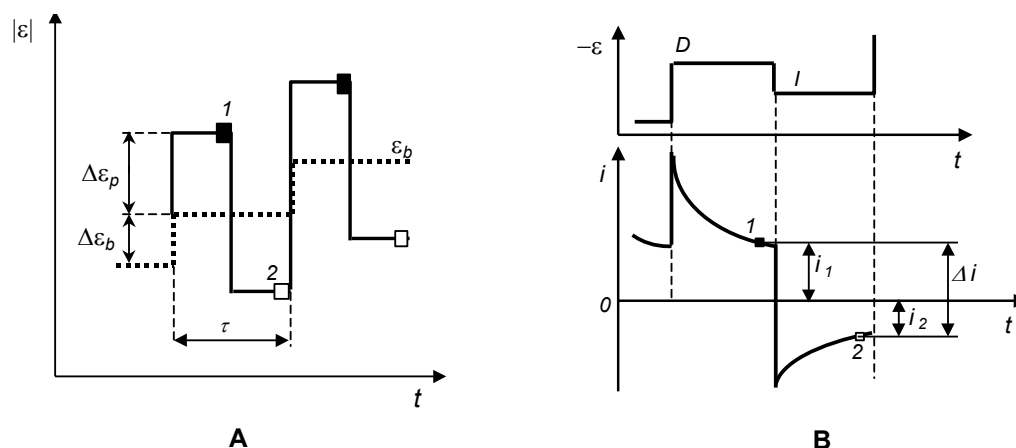


Fig. 6.30: Voltametria cu undă rectangulară: (A) variația în timp a potențialului de electrod; (B) modul de măsurare a curentului.

Răspunsul sistemului electrochimic este prezentat în Fig. 6.30 (B), pentru cazul unei reacții catodice reversibile ($O + ne^- \rightleftharpoons R$; $c_{R,s} = 0$). Astfel, variația potențialului în sens direct (faza D) determină perturbarea sistemului și modificarea concentrației la interfață ($c_{O,i}$). Ca urmare, curentul prezintă o variație asemănătoare cu cea din Fig. 6.26. Modificarea ulterioară a potențialului la valoarea $\varepsilon_b - \Delta\varepsilon_p$ (etapa I) face ca reacția de electrod să se desfășoare în sens invers. Produsul R, format în etapa directă, este oxidat la forma O, dând naștere unui curent anodic.

Pentru fiecare dintre cele două etape se realizează eșantionarea curentului în momentele marcate cu 1 și 2 în Fig. 6.30 (B), astfel încât componenta capacitivă să fie nesemnificativă. Această serie de operații se repetă pentru diverse valori ale potențialului ε_b , situate în domeniul caracteristic al sistemului studiat.

Voltamograma reprezintă diferența $\Delta i = i_2 - i_1$ în funcție de potențialul ε_b (Fig. 6.31). Deși valorile individuale (i_1 și i_2) pot fi, de asemenea, disponibile, determinările analitice se efectuează cu ajutorul diferenței, care este mai mare decât fiecare dintre cele două componente.

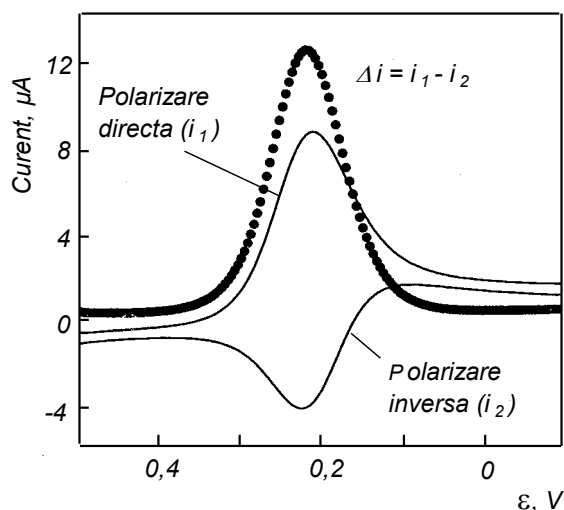


Fig. 6.31: Curbe înregistrate prin voltametrie cu undă rectangulară pentru reducerea ionului $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (0,5 mM) în KNO_3 0,2 M, pe un electrod de platină. Frecvența și amplitudinea undei pătrate: 15 Hz și, respectiv, 25 mV. $\Delta\varepsilon_b = 4$ mV. Adaptat după CH Instruments, *Electrochemical Instrumentation*, Austin, 1999 (Copyright ©1999 CH Instruments).

Ca și în puls-polarografia diferențială, Δi are valori semnificative numai dacă ε_b se situează în vecinătatea potențialului-standard al sistemului considerat. Ca urmare, curba Δi vs. ε (Fig. 6.31) prezintă un maxim (Δi_{\max}) a cărui

înălțime este direct proporțională cu concentrația reactantului. Pentru procese de electrod reversibile, potențialul de maxim este egal cu potențialul de semiundă al unde polarografice normale.

Din punct de vedere al limitei de detecție, voltametria cu undă rectangulară este superioară puls-polarografiei diferențiale, pe când rezoluția celor două metode este identică.

Principalii parametri operaționali în voltametria cu undă rectangulară sunt viteza de variere a potențialului de bază ($\nu = \Delta\varepsilon_b / \tau$) și frecvența unde rectangulare ($\nu = 1/\tau$). În general, $\Delta\varepsilon_b$ (1 - 5 mV) este mult mai mic decât $\Delta\varepsilon_p$ (circa 20 mV). Frecvența poate fi ajustată între circa 1 și 500 Hz, iar viteza de variație a potențialului între 5 V/s și 10 mV/s. Rezultă că înregistrarea voltamogramei se poate efectua extrem de rapid, ceea ce reprezintă un avantaj în comparație cu puls-polarografia diferențială.

Δi_{max} crește cu creșterea frecvenței, dar totodată crește și curentul capacitiv, ceea ce face să fie preferabile frecvențele sub 100 Hz.

Voltametria cu undă rectangulară presupune utilizarea de electrozi statici, cum sunt electrozii solizi sau electrodul-picătură de mercur suspendată. Dacă fiind viteza mare de variere a potențialului, se poate utiliza și electrodul de mercur picurător. În acest caz, înregistrarea voltamogramei se realizează pe o singură picătură de mercur, într-un interval de timp foarte scurt, la câteva secunde după ce a început formarea picăturii.

Dacă viteza de variație a potențialului este foarte mică (circa 100 mV/min), se poate recurge la măsurarea valorilor lui Δi pentru o serie de picături succesive de mercur. Această variantă, numită **polarografia cu undă rectangulară**, a fost fondată de G. Barker între 1950 și 1960 și a constituit punctul de pornire pentru dezvoltarea voltametriei cu undă rectangulară.

Datorită avantajelor sale, voltametria cu undă rectangulară tinde să devină principala metodă voltametrică pentru analize chimice la nivel de urme, în special dacă se recurge la pre-concentrarea electrochimică a analitului (Secțiunea 6.4.8). De asemenea, voltametria cu undă rectangulară permite determinarea substanțelor organice superficial-active prin metoda tensametrică (Secțiunea 6.4.6).

6.4.5. Polarografia în curent alternativ

Ca și metodele prezentate anterior, polarografia în curent alternativ realizează îmbunătățirea limitei de detecție pe baza diferenței între comportarea curentului faradaic (i_f) și a celui capacitiv (i_c) atunci când potențialul de electrod variază rapid. În acest scop, potențialul lent variabil (Fig. 6.1 (A)) este modulat cu un potențial alternativ de formă sinusoidală, ε_{AC} , exprimat prin relația:

$$\varepsilon_{AC} = \varepsilon_{AC,max} \sin(2\pi\nu t) \quad (6.127)$$

unde $\varepsilon_{AC,max}$ reprezintă amplitudinea (cuprinsă între 1-50 mV) iar ν , frecvența, cu valori între 50 - 5000 Hz. Modularea potențialului aplicat electrodului de lucru în polarografia în curent alternativ este prezentată în Fig. 6.32.

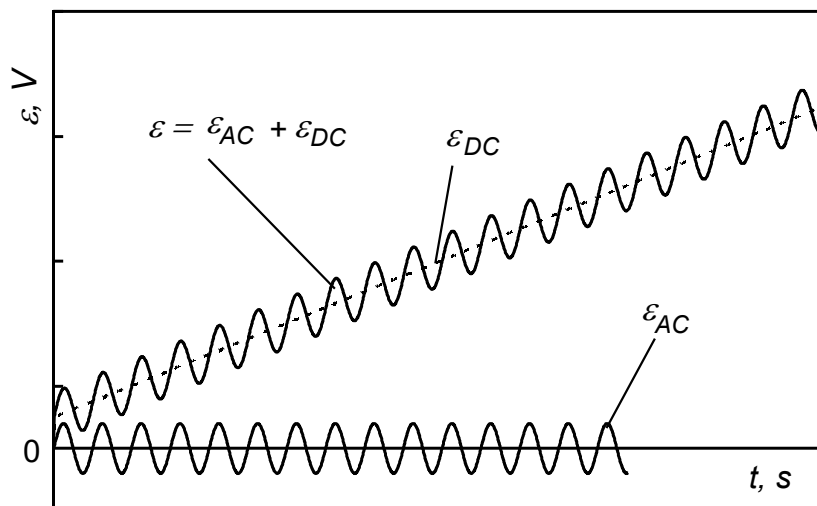


Fig. 6.32: Modularea potențialului lent variabil, ε_{DC} cu o componentă sinusoidală, ε_{AC} .

Ca urmare, curentul faradaic prezintă variații periodice, cu aceeași frecvență ca și potențialul alternativ. Componenta alternativă a curentului (i_{AC}) este separată cu ajutorul unor circuite electronice adecvate și prezentată ca funcție de componenta continuă a potențialului.

Curentul alternativ este în avans față de potențialul alternativ, defazajul fiind de $\pi/4$ radiani (sau $1/(8\nu)$ pe scala de timp, Fig. 6.33(a)):

$$i_f = i_{f,max} \sin(2\pi\nu t + \pi/4) \quad (6.128)$$

unde $i_{f,max}$ reprezintă amplitudinea curentului faradaic alternativ (Fig. 6.33(a)).

Curentul capacitiv este defazat cu $\pi/2$ radiani (sau $1/(4\nu)$ pe scala de timp), dacă se admite că stratul dublu-electric se comportă ca un condensator ideal. Ca urmare, influența curentului capacitiv va fi foarte mică dacă se măsoară curentul atunci când ε_{AC} are o valoare (absolută) maximă, așa cum se indică prin liniile verticale din Fig. 6.33 (a). Deși curentul faradaic astfel măsurat ($i_{f,m}$) este mai mic decât valoarea maximă ($i_{f,max}$), raportul semnal/zgomot este mare, limita de detecție a acestei metode fiind în jur de $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pentru procese de electrod reversibile. Curentul astfel măsurat este denumit **armonica fundamentală**.

Sensibilitatea este mult mai redusă în cazul proceselor ireversibile. Alegerea judicioasă a condițiilor de lucru (solvent, pH, liganzi) permite adeseori

transformarea analitului într-o specie chimică cu proprietăți adecvate acestei metode.

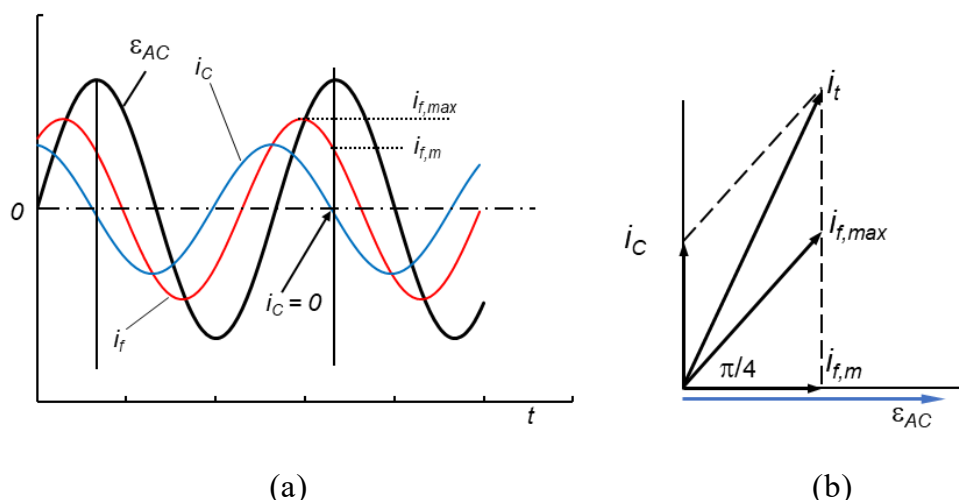


Fig. 6.33: (a) Variația în timp a curentului faradaic alternativ, i_f , a curentului capacitiv, i_C și a potențialului alternativ, ϵ_{AC} , cu evidențierea defazajului dintre aceste mărimi. (b) Reprezentarea fazorială a mărimilor caracteristice în polarografia în curent alternativ.

Mărimile alternative având aceeași frecvență se pot figura în reprezentare fazorială. Un fazor este un segment orientat, având originea într-un punct fix, lungimea proporțională cu amplitudinea. Înclinarea segmentului față de o axă de referință este egală cu unghiul de defazaj. O reprezentare fazorială pentru mărimile caracteristice ale polarografiei în curent alternativ se prezintă în Fig. 6.33 (b). Se observă că direcția fazorului ϵ_{AC} a fost aleasă ca axă de referință iar fazorii i_C și $i_{f,max}$ sunt în avans față de potențial cu $\pi/2$, respectiv $\pi/4$ radiani. Curentul total, i_t , rezultă din însumarea celor două componente după regulile adunării vectorilor. Componenta capacitivă se poate înlătura dacă se măsoară acea componentă a curentului care este în fază cu potențialul, adică proiecția pe axa de referință. În acest caz, componenta capacitivă este nulă, iar componenta faradaică, $i_{f,m}$, are valoarea $i_{f,max} \cdot \cos(\pi/4) = 0,707i_{f,max}$.

Situația ilustrată în Fig. 6.33 (b) reprezintă un caz ideal. În realitate, stratul dublu-electric nu se comportă ca un condensator perfect, iar rezistența electrică a celulei produce unele deviații de la valorile defazajului indicate în figură. Totuși, principiile ilustrate mai înainte permit măsurarea componentei faradaice fără interferențe semnificative ale componentei capacitive.

Modul de măsurare indicat mai sus este caracteristic polarografiei în curent alternativ cu defazaj preselectat (în engleză “phase-sensitive alternating current polarography”). Unele instrumente mai simple indică doar curentul alternativ total, incluzând și componenta capacitivă. Sensibilitatea este, în acest caz, inferioară, fiind comparabilă cu cea a polarografiei în curent continuu.

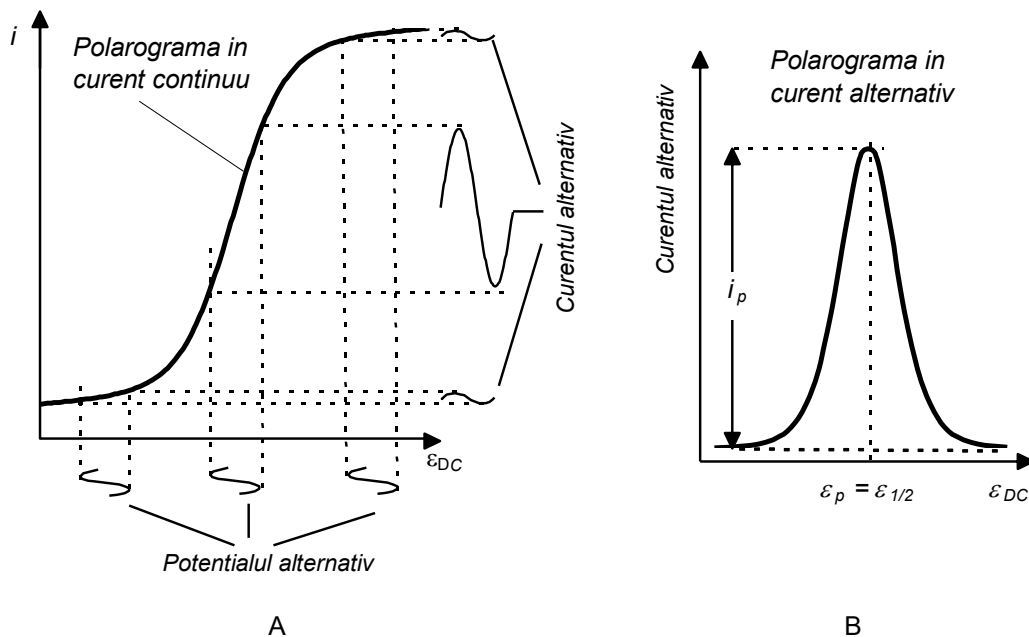


Fig. 6.34: (A) Amplitudinea curentului alternativ în funcție de componenta continuă a potențialului. (B) Forma și parametrii polarogramei în curent alternativ.

Din Fig. 6.34 rezultă că mici variații ale potențialului produc variații semnificative ale curentului numai dacă electrozul este polarizat la un potențial apropiat de potențialul de semiundă. În consecință, polarograma în curent alternativ (armonica fundamentală) prezintă un maxim, curentul corespunzător, $i_{f,p}$, fiind proporțional cu concentrația analitică a speciei electroactive ($c_{O,s}$), conform ecuației (6.129a). Aceasta este valabilă pentru procese reversibile, controlate de difuziune:

$$i_{f,p} = \frac{n^2 F^2 A c_{O,s} \sqrt{2\pi \nu t D_O}}{4RT} \cdot \varepsilon_{AC,max} \sin(2\pi \nu t + \pi/4) \quad (6.129a)$$

în care mărimea:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A c_{O,s} \sqrt{2\pi \nu t D_O}}{4RT} \varepsilon_{AC,max} \quad (6.129b)$$

reprezintă **amplitudinea curentului** măsurat la $\varepsilon_{DC} = \varepsilon_{1/2}$. Se observă dependența amplitudinii curentului de concentrația analitului, dar și de amplitudinea tensiunii alternative.

Pentru procese reversibile, ecuația curbei polarografice a armonice fundamentale are o formă matematică asemănătoare cu derivata ecuației unei polarografice în curent continuu:

$$\varepsilon_{DC} = \varepsilon_{1/2} + \frac{2RT}{nF} \ln \left\{ \left(\frac{i_{f,p}}{i_f} \right)^{1/2} - \left(\frac{i_{f,p} - i_f}{i_f} \right)^{1/2} \right\} \quad (6.130)$$

Maximul armonice fundamentale se înregistrează la un potențial egal cu potențialul de semiundă corespunzător treptei polarografice înregistrate în curent continuu ($\varepsilon_{1/2}$). Acest fapt este evidențiat în Fig. 6.35, unde curba 2 este armonica fundamentală corespunzătoare procesului de electrod care produce prima treaptă polarografică pe curba în curent continuu, marcată 4. Curba 1 în Fig. 6.35 este semnalul de fond înregistrat în condiții identice celor în care s-a obținut înregistrarea 2, dar în absența substanței electroactive, un nitroderivat aromatic. Din motive de simplitate, curbele polarografice s-au trasat fără oscilațiile caracteristice, datorate reînnoirii periodice a electrodului de mercur.

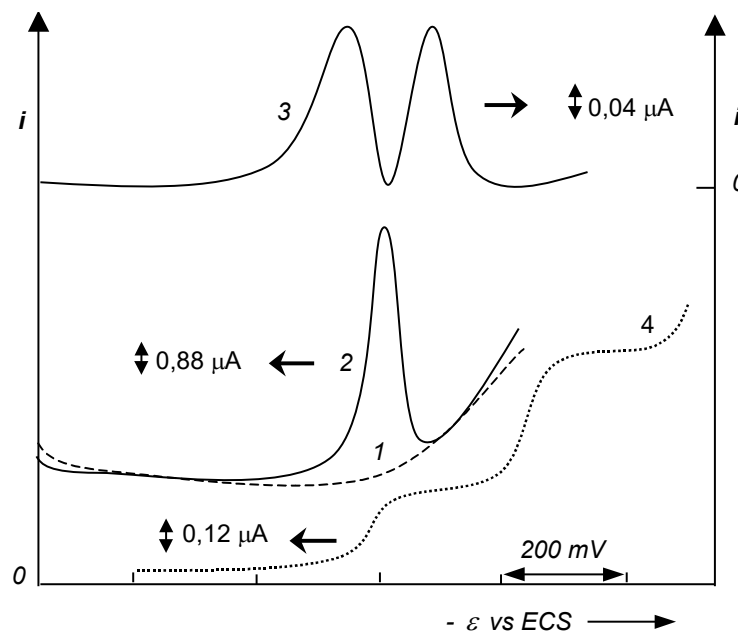


Fig. 6.35: Înregistrări polarografice pentru 2,4-di-t-butil-6-metil-5-nitroanilina, prin polarografie în curent alternativ fără defazaj preselectat. Curbele 1 și 2 reprezintă armonica fundamentală; curba 3 este armonica secundă. Curba 4 este polarograma în curent continuu. Concentrația reactantului (mmol/l): (1) 0; (2 - 4) 9. Electrolit suport: amestec 1/1 de metanol și tampon Prideaux (soluție apoasă) cu pH 11,6. Potențialul inițial: - 0,4 V (curbele 1 - 3); - 0,6 V (curba 4)⁴. Curentul înregistrat este curentul total (i_t , conform Fig. 6.33 (b)). *Adaptat cu permisiunea editurii (Copyright ©1993 Editura Academiei Române).*

⁴ Ana Ion-Carastoian, F. G. Bănică, M. Moraru, *Rev. Roum. Chim.*, **38** (1993) 615. Erratum *Rev. Roum. Chim.*, **39** (1994) 595.

În Fig. 6.35 este prezentată și **armonica secundă** (curba 3), care reprezintă componenta totală a curentului alternativ, înregistrată la o frecvență egală cu dublul frecvenței tensiunii alternative, ε_{AC} . În cazul considerat, tensiunea alternativă are o frecvență de 60 Hz iar armonica secundă s-a înregistrat la frecvența de 120 Hz. Pentru procese de electrod reversibile, armonica secundă are forma primei derivate a armoniciei fundamentale. Cele două maxime ale armoniciei secunde sunt localizate pe axa potențialelor de o parte și de alta a potențialului de semiundă, la distanță de $\pm 34/n$ mV, la 25° C. În cazul armoniciei secunde, contribuția componentei capacitive a curentului este foarte mică, și deci linia de bază în acest caz este practic o linie orizontală situată la $i \approx 0$ (curba 3, Fig. 6.35). Această caracteristică a armoniciei secunde permite efectuarea de determinări cantitative la concentrații situate la limita de 10^{-5} mol·l⁻¹, atunci când se înregistrează curentul alternativ total iar armonica fundamentală include și componenta capacitivă. Limita de detecție se situează sub 10^{-6} mol·l⁻¹, dacă se recurge la selectarea defazajului conform Fig. 6.33.

O comparație a polarogramei în curent continuu (curba 4 în Fig. 6.35) cu polarogramele în curent alternativ (curbele 2 și 3 în aceeași figură) relevă influența puternică a reversibilității procesului de electrod asupra semnalului înregistrat în al doilea caz. Astfel, reducerea reversibilă a grupării –NO₂ la forma –NHOH ($\varepsilon_{1/2} = -1,0$ V; prima undă pe curba 4) se manifestă prin picuri caracteristice pe curbele 2 și 3. În schimb, procesul ulterior, constând în reducerea grupei –NHOH la –NH₂ ($\varepsilon_{1/2} = -1,3$ V; a doua undă) este ireversibil. Ca urmare, deși curba 4 prezintă unda caracteristică celui de-al doilea proces, curentul alternativ corespunzător este extrem de mic și nu poate fi detectat pe curbele 2 și 3.

6.4.6. Metoda tensametrică

Apariția polarografiei în curent alternativ a deschis posibilitatea utilizării proceselor de adsorbție pe electrod în scopuri analitice, metoda respectivă fiind denumită **tensametrie**. Principiile acestei metode pot fi ilustrate considerând, în mod aproximativ, că stratul dublu-electric (Fig. 3.4) se comportă ca un condensator iar sarcina electrică din fiecare armătură este dată de relația (6.109). Curentul capacitiv, datorat variației acestei sarcini, rezultă prin derivarea ecuației (6.109) și este:

$$i_C = \left(\varepsilon_{diel} \Delta V \frac{\partial A(t)}{\partial t} + A(t) \varepsilon_{diel} \frac{\partial (\Delta V)}{\partial t} + A(t) \Delta V \frac{\partial \varepsilon_{diel}}{\partial t} \right) \cdot \frac{l}{l} \quad (6.131)$$

În cazul de față, prezintă importanță ultimii doi termeni din ecuația de mai sus. Al doilea termen corespunde curentului capacitiv produs de variația periodică a potențialului aplicat. Ultimul termen din ecuația (6.131) are valori semnificative numai la limitele domeniului de potențiale în care adsorbția unei anumite substanțe este posibilă. La aceste limite, variația potențialului produce modificări ale concentrației superficiale și, prin urmare, ale constantei dielectrice.

Dacă o substanță organică se adsorbe pe electrod, curentul capacitiv scade datorită modificării constantei dielectrice (al doilea termen în ecuația (6.131)). Diferența, notată cu Δi în Fig. 6.36, este dependentă de concentrația speciei adsorbabile.

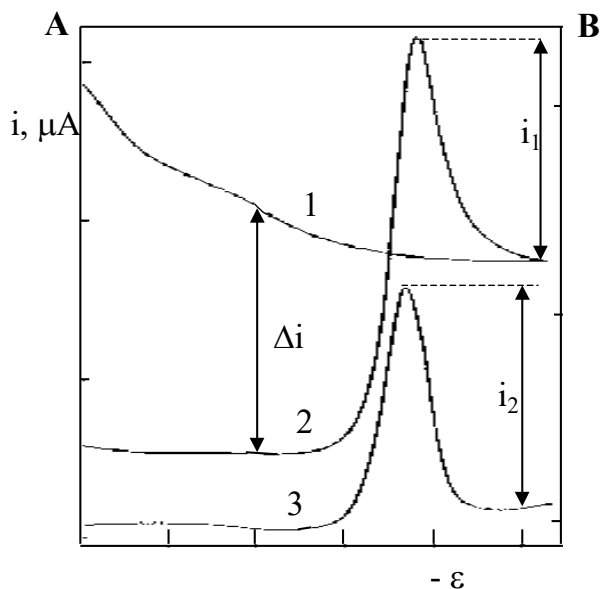


Fig. 6.36: Curbe tensametrice pentru acidul di-(2-etilhexil) fosforic (100 mg/l, curbele 2 și 3). Electrolit suport: Na_2SO_4 0,1 mol·l⁻¹ (curba 1). Curbele 1 și 2 reprezintă armonica fundamentală (scala A, 0,48 μA/diviziune); curba 3 reprezintă armonica secundă (scala B, 0,048 μA/diviziune). Scala de potențial: 200 mV/diviziune. Potențialul inițial - 400 mV vs ECS.⁵ Adaptat cu permisiunea editurii (Copyright ©1985 Marcel Dekker).

Curentul capacitiv prezintă, în aceste condiții, așa-numitele maxime tensametrice sau pseudocapacitive corespunzătoare termenului al treilea din ecuația (6.131). Înălțimea unui astfel de maxim (i_1 în Fig. 6.36) este dependentă de concentrația substanței adsorbabile și poate fi utilizată pentru determinări cantitative. Maximul din Fig. 6.36, curba 2, este asimetric deoarece s-a înregistrat curentul capacitiv total. Componenta pur capacitivă (corespunzătoare termenului al doilea din ecuația (6.131)) poate fi înlăturată fie prin selecția adecvată a defazajului (Fig. 6.32), fie prin înregistrarea armonice secundă. Rezultă astfel o polarogramă având linia de bază mult mai aproape de zero (Fig. 6.36, curba 3), cu avantaje în privința sensibilității.

Metoda tensametrică se poate aplica pentru determinarea de compuși organici inactivi din punct de vedere electrochimic. Ca electrod de lucru se poate utiliza fie electrodul de mercur picurător, fie electrodul de mercur staționar. În al doilea caz se poate realiza pre-concentrarea analitului prin adsorbție pe electrod,

⁵ F. G. Bănică, A. Sadoveanu, C. Pătroescu, *Anal. Lett.*, **18** (A4) (1985) 467.

urmată de determinarea propriu-zisă, prin metode specifice analizei voltametrice cu pre-concentrare (Secțiunea 6.4.8).

Trebuie remarcat faptul că nu numai polarografia în curent alternativ, ci și puls-polarografia diferențială și polarografia cu undă rectangulară produc picuri tensametrice asemănătoare celor din Fig. 6.36 și pot fi utilizate cu succes în analiza tensametrică.

Principalul inconvenient al metodei tensametrice este susceptibilitatea la interferența compușilor cu proprietăți superficial-active. Cu toate acestea, metoda tensametrică s-a dovedit utilă pentru determinări de compuși tensioactivi de origine naturală sau industrială, îndeosebi în activitatea de monitorizare a calității apelor naturale.

6.4.7. Voltametria cu baleiaj liniar și voltametria ciclică

Voltametria cu variație liniară a potențialului este o metodă de investigare a reacțiilor electrochimice pe electrozi statici, în absența convecției. Potențialul electrodului este variat conform funcției:

$$\varepsilon = \varepsilon_i + vt \quad (6.132)$$

unde ε_i reprezintă potențialul inițial iar v este viteza de variere a potențialului (în $V \cdot s^{-1}$). Curba curent – potențial (denumită **voltamogramă**) prezintă un maxim asimetric în zona potențialului de semiundă polarografic. Conform relației Randles – Sevčik, curentul maxim pentru un proces reversibil, controlat de difuziune, i_p , este direct proporțional cu concentrația reactantului (c) și cu $v^{1/2}$:

$$i_p = 2,72 \cdot 10^5 n^{3/2} D^{1/2} A v^{1/2} c \quad (6.133)$$

În **voltametria ciclică** potențialul se variază mai întâi până la o valoare prestabilită, ε_s , (Fig. 6.37 (A)), apoi în direcție inversă. Dacă produsul de reacție rezultat în prima etapă este stabil, acesta poate fi pus în evidență prin reacția sa de electrod, care produce un pic caracteristic. Acest lucru este ilustrat în Fig. 6.37, care prezintă voltamograma ciclică obținută pentru cuplul redox $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Pentru un proces de electrod reversibil, diferența de potențial între cele două picuri, $\Delta\varepsilon_p$, este $59,2/n$ mV la $25^\circ C$ iar semi-suma celor două potențiale de pic, $(\varepsilon_{pa} + \varepsilon_{pc})/2$, este aproximativ egală cu potențialul-standard al sistemului redox investigat.

Conform relației Randles – Sevčik (6.133), curentul electrolitic este proporțional cu $v^{1/2}$. Pe de altă parte, curentul capacitiv crește proporțional cu v , ceea ce poate împiedica măsurarea curentului electrolitic la viteze de baleiaj foarte mari. De aceea, se preferă adeseori voltametria cu baleiaj în trepte. În acest caz, în locul variației liniare a potențialului (ecuația (6.132)) potențialul se variază prin salturi cu amplitudine de 1 – 5 mV (viteze de baleiaj sub 0,1 V/s), iar măsurarea curentului (eșantionarea) se realizează cu o ușoară întârziere. Se

realizează astfel eliminarea avansată a componentei capacitive, conform principiilor ilustrate în Fig. 6.26.

Aceste metode se aplică pe scară largă pentru studierea reactivității chimice și electrochimice a diverse substanțe organice, anorganice sau de origine biologică. Aplicațiile analitice directe sunt restrânse. În schimb voltametria cu baleiaj liniar este utilă ca metodă de detecție în analiza cu pre-concentrare electrochimică.

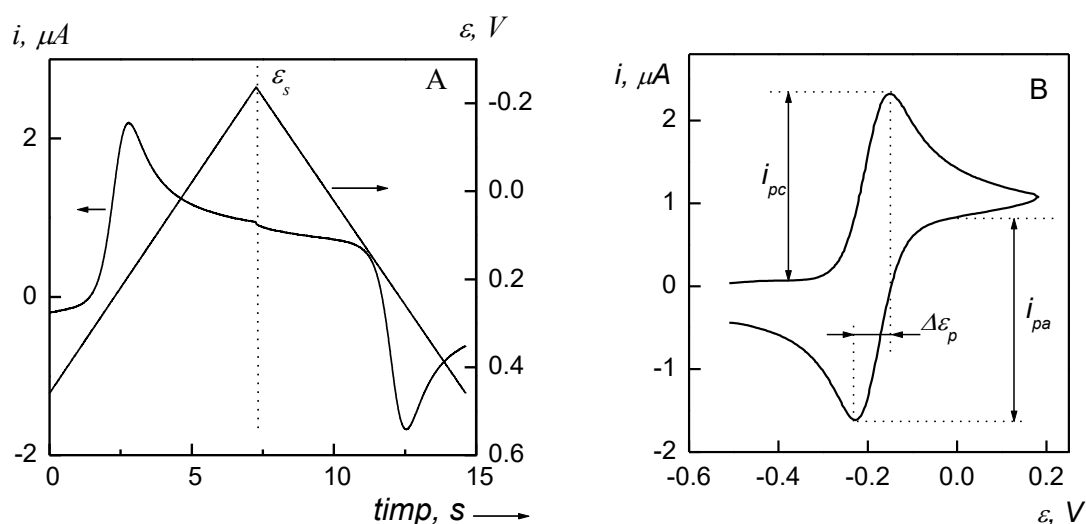


Fig. 6.37: Curbe caracteristice pentru voltametria ciclică: (A) variația în timp a curentului, respectiv potențialului; (B) reprezentarea în forma curent funcție de potențial.

6.4.8. Metode voltametrice cu pre-concentrare electrochimică

Metodele voltametrice avansate permit efectuarea determinărilor analitice directe la concentrații extrem de joase, mergând până la 10^{-8} M. Dacă se urmărește determinarea de concentrații sub acest nivel, este necesar să se recurgă la concentrarea prealabilă a analitului pe electrodul de lucru. Determinarea propriu-zisă se efectuează ulterior, pe baza reacției electrochimice datorate produsului format în etapa de acumulare. Concentrația locală a acestuia, la suprafața sau în masa electrodului, este mult mai mare decât concentrația inițială a analitului în soluție. În consecință, o determinare bazată pe pre-concentrare permite atingerea unei limite de detecție de până la 10^{-11} mol/l. Metodele bazate pe acest principiu sunt cunoscute și sub numele de voltametrie inversă sau voltametrie cu redizolvare electrolitică (în engleză "stripping voltammetry")⁶.

⁶ Unele comentarii privind nomenclatura metodelor voltametrice cu pre-concentrare se găsesc în următoarele lucrări: A. G. Fogg, *Anal. Proc.*, **31** (1994) 313; A. G. Fogg, M. V. B. Zandoni, A. A. Barros, J. A. Rodrigues, B. J. Birch, *Electroanalysis*, **12** (2000) 1227.

Un exemplu tipic în acest sens este determinarea cationilor metalici sub formă de amalgam, pe un electrod de mercur. Pre-concentrarea (Fig. 6.38, etapa I) se efectuează la un potențial negativ constant, având o valoare mult mai mare (în valoare absolută) decât potențialul de semiundă al ionului considerat. Pentru a se asigura transferul rapid al ionilor din soluție spre suprafața electrodului, soluția este supusă agitării în condiții reproductibile. Procesul de acumulare conduce la formarea de amalgam metalic, conform reacției:

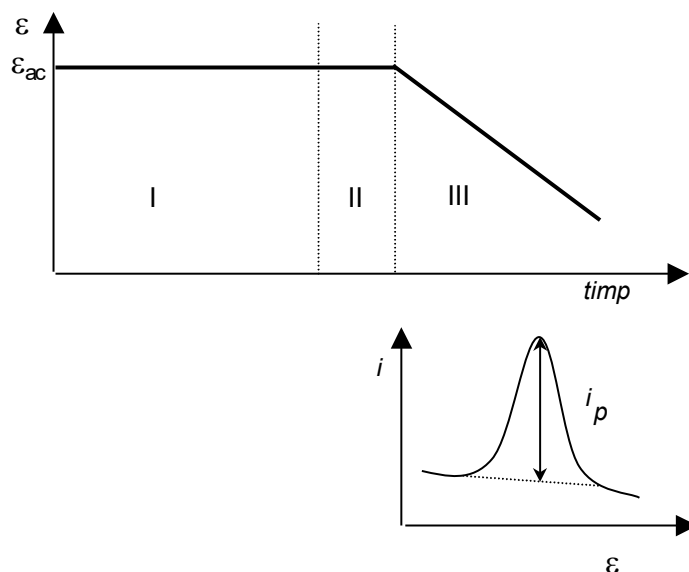


Fig. 6.38: Variația în timp a potențialului electrodului de lucru în cele trei etape ale analizei prin voltametrie cu pre-concentrare și forma semnalului înregistrat în etapa de redizolvare.

Determinarea propriu-zisă (etapa III) se realizează prin varierea potențialului spre valori mai pozitive, astfel încât să se producă oxidarea amalgamului metalic.

Curentul anodic se înregistrează în funcție de potențial, rezultând o curbă cu maxim. Acest maxim este situat la un potențial apropiat de potențialul standard al sistemului redox $M^{z+}/M^0(Hg)$. Înălțimea maximului (i_p) se corelează cu concentrația analitului pe baza unei drepte de etalonare.

Între cele două etape (I și III) se intercalează o scurtă perioadă de așteptare (15 - 30 sec), în care mișcările soluției încetează iar determinarea (etapa III) se realizează în soluție statică.

Este foarte important ca electrodul de mercur să poată fi regenerat după fiecare determinare, astfel încât suprafața geometrică să fie reproductibilă iar mercurul utilizat ca electrod să fie întotdeauna într-o stare de puritate avansată.

Din motive practice, s-au impus două variante ale electrodului de mercur: electrodul-picătură de mercur suspendată și pelicula de mercur, depusă pe un suport de grafit prin reducerea ionilor Hg^{2+} .

Un exemplu de electrod-picătură de mercur suspendată este prezentat în Fig. 6.39 (A)⁷. Picătura de mercur se formează la capătul inferior al tubului capilar 1 iar mărimea ei este determinată de intervalul de timp în care acul 4 este ridicat pentru a permite curgerea mercurului din rezervorul 2. Acționarea sistemului de închidere a capilarei se face cu ajutorul releului 5, iar desprinderea picăturii, la sfârșitul unui ciclu de operații, se produce prin lovire cu ajutorul elementului 12, acționat de releul 11. Acționarea releelor se poate realiza cu ajutorul unui circuit electric simplu, prezentat în Fig. 6.39 (B). Intervalul de curgere a mercurului se reglează prin alegerea valorilor U_1 , C_1 , R_3 în funcție de caracteristicile releului 5 și cele ale tubului capilar (lungimea și diametrul interior). În principiu, orice electrod de mercur cu curgere controlată (Secțiunea 6.3.7) poate funcționa ca electrod-picătură de mercur suspendată.

În etapa de concentrare a analitului (I, Fig. 6.38) este important să se aleagă în mod corespunzător valoarea potențialului de acumulare (ε_{ac}) și cea a duratei acumulării (t_{ac}). Ambii parametri se ajustează prin încercări, studiindu-se dependența curentului i_p de ε_{ac} și, respectiv t_{ac} , la o valoare constantă a celuilalt parametru. i_p crește cu creșterea parametrului t_{ac} , dar este util să se găsească o valoare optimă, astfel încât durata determinării să rămână în limite rezonabile.

Acumularea sub formă de amalgam se aplică pentru determinarea metalelor solubile în mercur (Cu, Cd, Zn, Pb, Bi, Sb, Tl și altele). Detecția se realizează, în acest caz, printr-un proces anodic.

Metalele tranziționale, insolubile în mercur, pot fi acumulate prin adsorbție pe electrod, sub formă de combinație complexă cu un ligand organic adecvat. Detecția presupune o reacție catodică, prin care se produce reducerea ionilor metalici în complexul adsorbit.

Pre-concentrarea adsorptivă este aplicabilă și în cazul determinării de substanțe organice. Detecția substanțelor organice se poate realiza printr-o reacție cu transfer de electroni, dacă acestea conțin grupări funcționale electrochimic active. Unele substanțe organice, lipsite de activitate electrochimică, se pot determina pe baza semnalului tensametric caracteristic, amplificat prin pre-concentrare adsorptivă.

Substanțele capabile de a forma săruri greu solubile cu ionii mercurului pot fi acumulate prin polarizarea electrodului la un potențial suficient de pozitiv pentru a se produce oxidarea acestuia (Secțiunea 6.5.1 c). Din această categorie fac parte unii compuși organici cu sulf, ca și unii anioni anorganici. Compusul greu solubil se acumulează la suprafața electrodului iar detecția se realizează prin reacția catodică a ionului de mercur din compusul acumulat.

⁷ F. G. Bănică, Electrod capilar de mercur cu curgere controlată, Brevet de Invenție Nr. 100592 (1990); F. G. Bănică, *J. Chem. Educ.*, **77** (2000) 98.

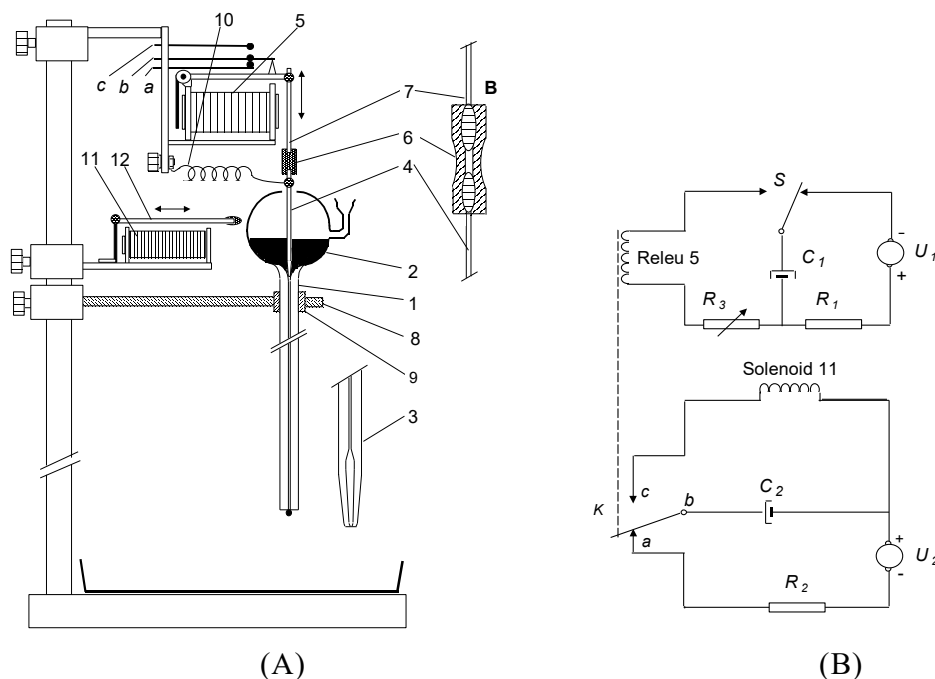


Fig. 6.39: (A) Schema unui electrod-picătură de mercur suspendată. (1) Tub capilar de sticlă (circa 0,1 mm diametru, 150 mm lungime); (2) rezervor de mercur (circa 15 mm diametru, mercur 99,999% puritate); (3) tub capilar cu profil fusiform⁸; (4) ac de închidere (oțel inoxidabil sau oțel nichelat); (5) releu electromagnetic; (6) element elastic (piesă de cauciuc siliconic, circa 15 mm lungime); (7) ac de oțel lipit de armătura releului; (8) placă de PVC; (9) garnitură de cauciuc siliconic; (10) conductor de cupru pentru contact electric cu picătura de mercur; (11) releu pentru acționarea sistemului de desprindere a picăturii; (12) tub de cupru (Φ 5 mm) cu capătul acoperit cu o garnitură de cauciuc siliconic. Insertia B: vedere mărită a elementului elastic 6 și a pieselor aferente.

(B) Circuit pentru acționarea dispozitivului din Fig. 6.39 (A). S: comutator bipolar; K: comutatorul acționat de releul (5). U_1 , U_2 : surse de tensiune continuă în concordanță cu tensiunea de acționare pentru relele (5) și respectiv (11); $R_1 - R_3$: rezistențe limitatoare de curent (între 100 și 1000 Ω). C_1 : 500 – 5000 μF ; C_2 : 1000 – 10000 μF . Valorile componentelor $R_1 - R_3$, C_1 , C_2 se aleg prin încercări, în funcție de caracteristicile releelor (5) și (11) și de dimensiunile capilare. (*Adaptat după F. G. Bănică, J. Chem. Educ.*, 77 (2000) 98, cu permisiunea editurii (Copyright© 2000, Division of Chemical Education, Inc.).

O prezentare sintetică a principalelor procedee de acumulare și detecție este dată în Tabelul 6.5.

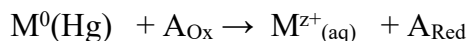
⁸ L. Novotný, M. Heyrovský, *Trends Anal. Chem.*, 6 (1987) 176.

Limita de detecție în voltametria cu pre-concentrare depinde de durata acumulării (t_{ac}) și de sensibilitatea metodei de măsurare, utilizate în etapa de detecție. În acest sens, metodele voltametrice cu potențial modulată (Secțiunile 6.4.3 - 6.4.5) sunt cele mai avantajoase.

Interferențele mutuale ale componentelor probei se pot elimina prin alegerea judicioasă a potențialului de acumulare, astfel încât să se prevină depunerea componentului perturbator. Dacă această metodă nu este aplicabilă, se poate recurge la mascarea ionului interferent prin complexare.

În general, substanțele organice pot avea un efect perturbator, datorită adsorbției pe suprafața electrodului. De aceea, la analiza probelor de apă este necesară distrugerea prealabilă a substanțelor organice naturale prin fotoliză în prezență de peroxid de hidrogen.

O metodă aparte de detecție constă în oxidarea metalului (sub formă de amalgam) prin reacție chimică cu un oxidant (A_{Ox}) adăugat soluției, conform reacției:



Timpul necesar pentru reoxidarea metalului este direct proporțional cu concentrația inițială a ionului M^{z+} în soluție, ceea ce constituie baza analizei cantitative. Monitorizarea reoxidării se realizează prin înregistrarea potențialului de electrod în funcție de timp, în condiții de curent nul. Variații bruște ale potențialului indică începutul și sfârșitul procesului de reoxidare (Fig. 6.40), curbele $\varepsilon - t$ având o formă asemănătoare cu curbele $\varepsilon - V$ din titrările redox. În calitate de oxidant se poate folosi oxigenul dizolvat sau ionul Hg^{2+} . Această metodă este cunoscută sub numele de **analiză prin redizolvare potențimetrică** (în engleză, "potentiometric stripping analysis").

Metodele voltametrice bazate pe pre-concentrare se pot aplica pentru determinarea compușilor organici și anorganici la nivel de urme (concentrație sub 10^{-8} M) dintr-o largă varietate de probe (ape naturale, apă potabilă, ape reziduale, formule farmaceutice, metaboliți, probe de sol, produse alimentare).

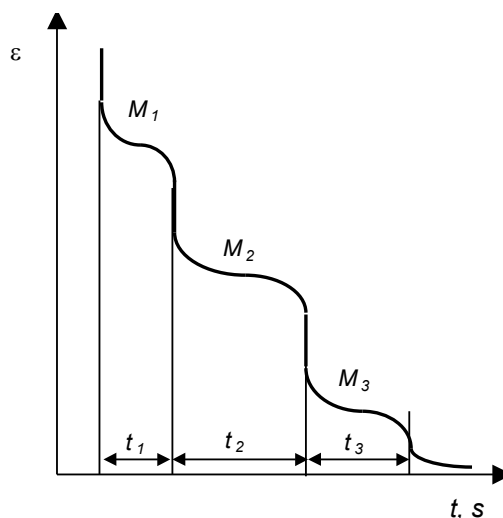


Fig. 6.40: Curba potențial - timp în analiza prin redizolvare potențimetrică, pentru o probă conținând trei cationi metalici.

Tabelul 6.5: Procedee de pre-concentrare și detecție în analiza chimică prin voltametria cu pre-concentrare ("stripping voltammetry")

Mecanismul de pre-concentrare	Reacția analitului în etapa de concentrare	Reacția de detecție/specia determinată	Exemple
<i>Pre-concentrare prin proces electrolytic (anodic sau catodic)</i>			
Reducerea ionului pe un electrod metalic (Hg, Pt, Au, Ag, C) sau pe un electrod modificat	$M^{n+} + ne^- \rightarrow M^0$	$M^0 \rightarrow M^{n+} + ne^-$ Determinarea ionului M^{n+}	Cu, Cd, Zn, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi pe un electrod de mercur; Au, Ag, Hg pe electrod de grafit
Oxidarea analitului cu formare de produs insolubil: - fără adaos de reactiv - cu adaos de reactiv (HL)	$M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)+} + e^- \xrightarrow{+OH^-} M(OH)_{n+1}\downarrow$ $M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)+} + e^- \xrightarrow{+HL} ML_{n+1}\downarrow$	$M(OH)_{n+1}\downarrow + e^- \rightarrow M^{n+} + (n+1)OH^-$ Determinarea ionului M^{n+} $ML_{n+1}\downarrow + e^- \rightarrow M^{n+} + (n+1)L$ Determinarea ionului M^{n+}	Mn, Tl, Ce, Pb Co + α -nitroso- β -naftol
Reducerea analitului cu formare de produs insolubil: - fără adaos de reactiv - cu adaos de reactiv	$M^{(n+1)+} + e^- \rightarrow M^{n+} \xrightarrow{+OH^-} M(OH)_n\downarrow$ $M^{(n+1)+} + e^- \rightarrow M^{n+} \xrightarrow{+HL} ML_n\downarrow$	$M(OH)_n\downarrow \rightarrow M^{(n+1)+} + e^- + nOH^-$ $ML_n\downarrow \rightarrow M^{(n+1)+} + e^- + nL$	Fe^{3+} Sn + dietilditiofosfat
Formare de săruri greu solubile după oxidarea electrodului	$M^0 \rightarrow M^{n+} + ne^- \xrightarrow{X^{n-}} MX\downarrow$ (M: Hg, Ag)	$MX\downarrow + ne^- \rightarrow M^0 + X^{n-}$ Determinarea indirectă a X^{n+}	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , AsO_3^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , VO_3^{2-} , RSH
<i>Pre-concentrare prin adsorbție</i>			
Adsorbția unui compus organic	$A_{(sol)} \rightarrow A_{(ads)}$	Determinarea directă a compusului A prin (a) reacție electrochimică sau (b) prin metoda tensametrică	a) Nitroderivați, compuși halogenați, compuși azoici; b) compuși superficial - activi
Adsorbția unei combinații complexe din soluție	$M^{n+} + nL^- \rightarrow ML_n(sol)$ $ML_n(sol) \rightarrow ML_n(ads)$	Oxidarea/reducerea ionului metalic sau a ligandului.	Ni – dimetilglioxima Al – Alizarina S
Adsorbția sub formă de combinație complexă formată la interfață	$M^{n+} + nL_{(ads)}^- \rightarrow ML_n(ads)$	a) Oxidarea/reducerea ionului metalic sau a ligandului; b) reducerea catalitică a ionului metalic -determinarea indirectă a ligandului	a) ZrO^{2+} + ester al acidului fosforic b) Ni^{2+} / α -amino- β -tiol

6.5. Aplicații analitice ale metodelor voltametrice de analiză

6.5.1. Reacții electrochimice cu aplicații în voltametria analitică

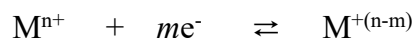
a) Reducerea cationilor metalici. Efecte ale liganzilor

Reducerea **totală** a cationilor metalici pe EMP poate decurge cu formare de metal zero-valent, conform reacției:



Dacă metalul este ușor solubil în mercur (de exemplu, Cu, Cd, Zn, Pb, Tl, Bi), procesul de electrod are caracter reversibil. Atunci când metalul nu este solubil în mercur (de exemplu, Ni, Cr, Mn, Fe, Co), rezultă microcristale ale metalului respectiv, dispersate în picătura de mercur iar procesul de electrod are caracter ireversibil.

Reducerea cationului metalic poate fi, de asemenea, **parțială**, cu formarea unui ion metalic aflat într-o stare de valență intermediară (de exemplu reducerea Cu^{2+} la Cu^{+} în mediu amoniacal, Fig. 6.25):



Reducerea cationilor metalici este puternic influențată de compoziția soluției. Astfel, în prezența unui ligand, ionul metalic poate forma combinații complexe, consecința acestui fapt fiind modificarea reactivității electrochimice a ionului metalic respectiv. Modificările tipice de reactivitate electrochimică a cationului metalic sunt:

- (I) Modificarea potențialului de semiundă, fără schimbări semnificative ale curentului-limită, în cazul în care reacția de complexare este rapidă și reversibilă.
- (II) Micșorarea progresivă a curentului-limită până la anulare, atunci când combinația complexă, formată prin adaosul unui ligand, este inertă din punct de vedere electrochimic.

Primul tip de efecte își găsește aplicații analitice în determinarea constantelor de stabilitate ale combinațiilor complexe formate între cationul metalic și ligand, în timp ce al doilea efect se aplică în determinările indirecte (titrări amperometrice).

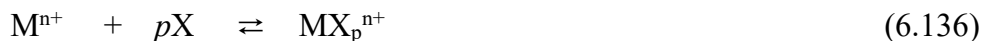
În continuare se va prezenta principiul metodei polarografice de determinare a constantei de stabilitate a unui complex în cazul simplu al unei reacții de electrod rapide, reversibile, a cărei cinetică este controlată de difuziunea cationului metalic. Astfel, unda polarografică corespunzătoare reducerii reversibile a unui cation metalic conform reacției:



este descrisă de ecuația următoare:

$$\varepsilon = \varepsilon_{I/2} + \frac{b}{n} \log \left(\frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} \right) \quad (6.135)$$

În prezența ligandului X se formează combinația complexă MX_p^{n+} :

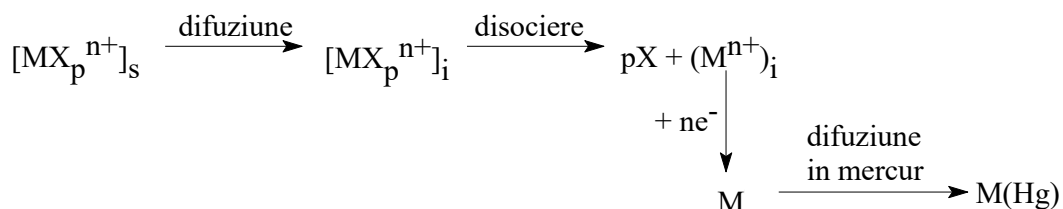


care este caracterizată prin constanta de formare β_p , definită astfel:

$$\beta_p = \frac{[MX_p^{n+}]}{[M^{n+}] \cdot [X]^p} \quad (6.137)$$

Prin reducerea cationului, conform reacției (6.134), se perturbă echilibrul (6.136) și o parte din complexul MX_p^{n+} disociază. Pentru simplificare, se presupune că ligandul X este prezent în mare exces (concentrația totală a acestuia fiind notată prin $[X]$), astfel încât concentrația ionului metalic liber este neglijabilă în comparație cu cea a complexului. Din același motiv, concentrația ligandului X este aceeași atât la interfața metal - soluție, cât și în volumul soluției.

Procesul de difuziune implică doar forma complexă a ionului metalic, ceea ce face ca procesul de electrod, în ansamblu, să se poată reprezenta astfel:



Indicii "s" și "i" indică prezența unei specii în volumul soluției, respectiv, la interfața metal-soluție. Conform ecuației lui Nernst, concentrațiile la suprafața electrodului trebuie să satisfacă următoarea condiție:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{b}{n} \log \frac{[M^{n+}]_i}{[M]_i} \quad (6.138)$$

$[M]_i$ reprezintă concentrația metalului dizolvat în mercur, la $x = 0$. Relația (6.137) este valabilă pentru întreaga soluție, inclusiv la suprafața electrodului, așa încât se poate exprima concentrația ionului liber în funcție de constanta de formare astfel:

$$[M^{n+}]_i = \frac{[MX_p^{n+}]_i}{\beta_p \cdot [X]^p} \quad (6.139)$$

Relația (6.138) devine astfel:

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{b}{n} \log \beta_p - p \frac{b}{n} \log [X] + \frac{b}{n} \log \frac{[MX_p^{n+}]_i}{[M]_i} \quad (6.140)$$

Concentrațiile speciilor MX_p^{n+} și M la suprafața electrodului nu pot fi determinate experimental, dar se pot exprima în funcție de curentul electrolic și de concentrațiile din soluție, luând în considerare faptul că procesul decurge în regim staționar iar reacția de electrod este reversibilă. Astfel, curentul electrolic este determinat de fluxul masic al reactantului (complexul metalic MX_p^{n+}) conform ecuației:

$$\bar{i} = \aleph ([MX_p^{n+}]_s - [MX_p^{n+}]_i) = \bar{i}_d - \aleph \cdot [MX_p^{n+}]_i \quad (6.141)$$

\aleph este constanta Ilkovič definită pentru complexul metalic pe baza unei relații de tipul (6. 97). Rezultă:

$$[MX_p^{n+}]_i = \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\aleph} \quad (6.142)$$

Totodată, fluxul de metal care difuzează în picătura de mercur este egal, în aceste condiții, cu fluxul de complex metalic care difuzează din soluție și, ca urmare, curentul electrolic se poate exprima astfel:

$$\bar{i} = -\aleph' ([M] - [M]_i) \quad (6.143)$$

unde \aleph' este constanta Ilkovič pentru difuziunea metalului în picătura de mercur. În relația de mai sus, concentrația metalului în volumul picăturii de mercur, $[M]$, este nulă. Rezultă:

$$[M]_i = \frac{\bar{i}}{\aleph'} \quad (6.144)$$

Dacă se substituie concentrațiile din relația (6.140) cu expresiile (6.142) și (6.144), rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{b}{n} \log \beta_p - p \frac{b}{n} \log [X] + \frac{b}{n} \log \frac{\aleph'}{\aleph} + \frac{b}{n} \log \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} \quad (6.145)$$

Conform definiției, potențialul de semiundă este potențialul la care curentul electrolic este egal cu jumătate din valoarea curentului-limită mediu de difuziune ($i = i_d / 2$). Deci, prin anularea ultimului termen în relația (6.145) rezultă potențialul de semiundă:

$$\varepsilon_{i/2}^c = \varepsilon^o - \frac{b}{n} \log \beta_p - p \frac{b}{n} \log [X] + \frac{b}{n} \log \left(\frac{D_M}{D_{MX_p^{n+}}} \right)^{1/2} \quad (6.146)$$

D_M este coeficientul de difuziune al metalului în mercur iar $D_{MX_p^{n+}}$ este coeficientul de difuziune al complexului în soluție.

Prin analogie, rezultă că potențialul de semiundă al ionului liber, în absența ligandului este:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^o + \frac{b}{n} \log \left(\frac{D_M}{D_{M^{n+}}} \right)^{1/2} \quad (6.147)$$

în care $D_{M^{n+}}$ este coeficientul de difuziune al ionului metalic liber în soluție.

Considerând că speciile M^{n+} și MX_p^{n+} au dimensiuni apropiate, se va face aproximația egalității coeficienților lor de difuziune. În aceste condiții, efectul ligandului asupra reducerii ionului metalic se reflectă în modificarea potențialului de semiundă al unei polarografice înregistrate în prezența ligandului, conform relației (6.148):

$$\Delta\varepsilon_{1/2} = \varepsilon_{1/2}^c - \varepsilon_{1/2} = -\frac{b}{n} \log \beta_p - p \frac{b}{n} \log[X] \quad (6.148)$$

În Fig. 6.41 se prezintă spre exemplificare un set de polarograme care corespund reducerii unui ion metalic în absența (curba 1) și în prezența unui ligand (curbele 2 și 3), la două concentrații diferite ale acestuia, c_1 și c_2 .

Relația (6.148) exprimă o corelație liniară între $\Delta\varepsilon_{1/2}$ și $\log[X]$ de forma:

$$\Delta\varepsilon_{1/2} = A + B \log[X] \quad (6.149)$$

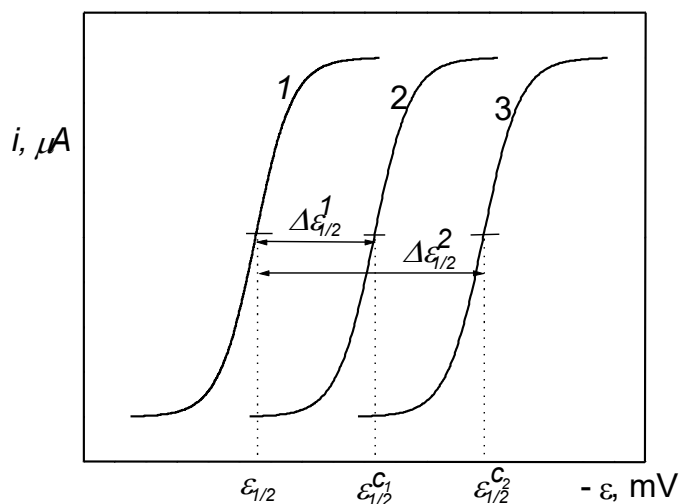


Fig. 6.41: Unde polarografice înregistrate la reducerea unui cation metalic în absența (1) și în prezența unui ligand (curbele 2 și 3), având concentrația c_1 (2) respectiv c_2 (3), $c_2 > c_1$.

Panta acestei drepte este $-pb/n$, iar ordonata la origine depinde de constanta de formare β_p . Cu ajutorul parametrilor A și B se calculează raportul de combinare și constanta de formare cu ajutorul următoarelor relații:

$$p = -\frac{Bn}{b} \quad (6.150)$$

$$\beta_p = 10^{-An/b} \quad (6.151)$$

Calculul acestor mărimi pe baza relațiilor de mai sus presupune cunoașterea coeficientului n și implică măsurarea cu precizie a diferenței $\Delta\varepsilon_{1/2}$. În acest scop se recomandă determinarea potențialelor de semiundă și a coeficientului n prin **liniarizarea undelor polarografice**. Astfel, ecuația unei polarografice (6.135) se transpune la 25°C în forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{59,2}{n} \log \left(\frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} \right) \quad (6.152)$$

care exprimă o corelație liniară între termenul logaritm și ε (exprimat în mV):

$$\log \left(\frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} \right) = -\frac{n}{59,2} \varepsilon_{1/2} + \frac{n}{59,2} \varepsilon \quad (6.153)$$

Curba polarografică liniarizată este curba transpusă în coordonate $\log \left(\frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} \right) = f(\varepsilon)$ (Fig. 6.42). În acest mod se determină $\varepsilon_{1/2}$ și panta atât pentru procesul de reducere a ionului complexat, cât și a celui necomplexat. n se presupune a fi cunoscut (1, 2 sau 3).

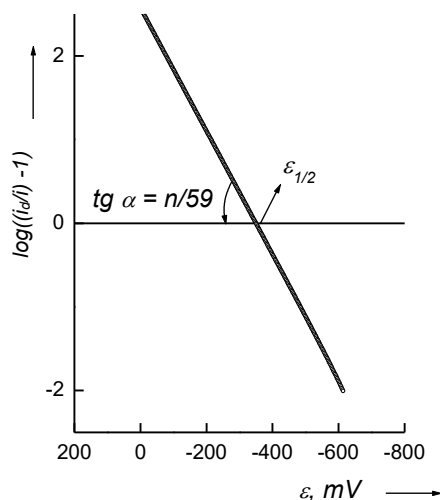


Fig. 6.42: Forma liniarizată a unei polarografice 1 din Fig. 6.41.

Modificarea potențialului de semiundă prin complexarea ionului metalic are importante aplicații practice. Astfel, prin complexare se poate modifica potențialul de semiundă în scopul eliminării unor interferențe. De exemplu, în sistemul tampon $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$, ionii Ni^{2+} și Co^{2+} produc două unde polarografice atât de apropiate încât este imposibilă măsurarea precisă a curenților limită. Dacă se realizează complexarea selectivă a nichelului cu piridina sau nicotinamida¹³, are loc modificarea potențialului de semiundă numai pentru acest ion, în timp ce potențialul de semiundă al cobaltului rămâne neschimbat. Astfel, diferența între potențialele de semiundă devine atât de mare încât este posibilă determinarea nichelului în prezența unui mare exces de cobalt.

Atunci când se formează complecși succesivi, se pot determina constantele de formare ale acestora aplicând o metodă de calcul adecvată (de exemplu metoda De Ford - Hume).

b) Reducerea moleculelor sau anionilor anorganici

Numeroși compuși anorganici sunt reductibili pe EMP. În această categorie se includ atât molecule neutre (O_2 , H_2O_2 , SO_2 , N_2H_4 , NH_2OH) cât și compuși ionici (NO_3^- , NO_2^- , BrO_3^- , IO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$). În unele reacții electrochimice intervine ionul de hidrogen, ceea ce impune prezența unui sistem tampon care să mențină pH-ul constant în zona reacției electrochimice.

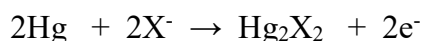
c) Oxidarea anodică a mercurului

Oxidarea anodică a mercurului prezintă o importanță specială în cazul metodei polarografice, întrucât electrodul de lucru este format tocmai din mercur. Ca urmare, limita anodică a domeniului de potențiale accesibile studiului este determinată de reacția de oxidare a electrodului, care decurge conform reacțiilor:



Dacă soluția conține substanțe care formează cu ionii de mercur compuși greu solubili sau combinații complexe stabile, oxidarea anodică a mercurului se produce la un potențial caracteristic, diferit de cel înregistrat în absența speciilor respective. Aceasta se exemplifică în Fig. 6.43 prin undele polarografice de oxidare a mercurului în absența (curba 1) și în prezența veronalului (curba 2). Veronalul (acidul 5,5'-dietilbarbituric) formează cu ionii de mercur un compus greu solubil iar acest fapt determină modificarea potențialului de semiundă corespunzător oxidării mercurului. Înălțimea unei anodice, marcată prin i_d în Fig. 6.43, permite determinarea veronalului la concentrații sub 10^{-4} mol/l.

Pentru a evidenția efectele reacției chimice competitive asupra parametrilor unei anodice a mercurului, se va analiza reacția anodică în prezența anionului X^- , care formează cu ionii de mercur un compus greu solubil de forma Hg_2X_2 :



¹³ F. G. Bănică, L. I. Doicin, A. Fodor, Ana Ion, *Electroanalysis*, **6** (1994) 1051.

În acest caz concentrația ionilor mercurioși la suprafața electrodului va fi influențată de constanta de formare a combinației Hg_2X_2 , precum și de concentrația anionului X^- din soluție.

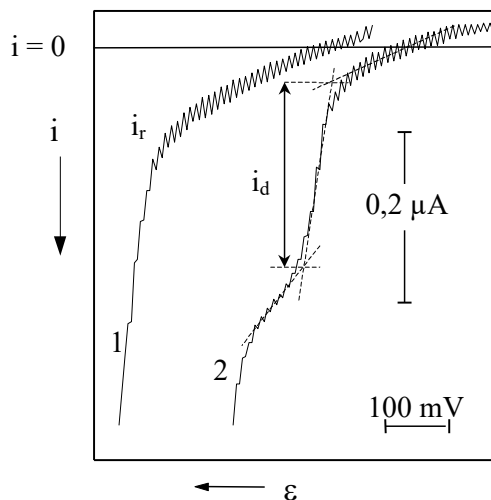


Fig. 6.43: Unda anodică a mercurului în prezența veronalului. Curba 1: 0,05 mol/l borax. Curba 2: 0,05 mol/l borax și $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l veronal. Potențialul inițial, - 0,3 V. i_r reprezintă curentul rezidual.

Concentrația ionilor mercurioși (Hg_2^{2+}) la suprafața electrodului, $c_{\text{Hg},i}$, este dată de ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Hg},i} \quad (6.154)$$

Reacția de formare a compusului greu solubil Hg_2X_2 are loc la suprafața electrodului și este caracterizată prin produsul de solubilitate K_s , a cărui expresie este:

$$K_s = c_{\text{Hg},i} \cdot (c_{\text{X},i})^2 \quad (6.155)$$

Luând în considerare relația (6.155), potențialul electrodului devine:

$$\varepsilon = \varepsilon' - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{X},i} \quad (6.156)$$

unde

$$\varepsilon' = \varepsilon^o + \frac{RT}{2F} \ln K_s. \quad (6.157)$$

Substanța X^- difuzează din soluție către suprafața electrodului, unde are loc reacția cu ionii mercurioși. Conform ecuației Ilkovič (6.101), curentul electrolitic (de oxidare) este funcție de gradientul de concentrație:

$$-i_a = \aleph_X \cdot (c_{X,s} - c_{X,i}) \quad (6.158)$$

Conform relației (6.99) curentul-limită de difuziune anodic este:

$$i_{a,d} = -\aleph_X \cdot c_{X,s} \quad (6.159)$$

Ca urmare, relația (6.158) devine:

$$i_a = i_{a,d} + \aleph_X \cdot c_{X,i} \quad (6.160)$$

Pe baza relației de mai sus se calculează concentrația anionului X^- la suprafața electrodului ca fiind:

$$c_{X,i} = \frac{i_a - i_{a,d}}{\aleph_X} \quad (6.161)$$

În consecință, ecuația (6.156) devine:

$$\varepsilon = \varepsilon' - \frac{RT}{F} \ln \frac{i_a - i_{a,d}}{\aleph_X} \quad (6.162)$$

Aceasta reprezintă ecuația undei anodice a mercurului pentru cazul oxidării anodice urmate de formarea unui compus greu solubil. Ecuația (6.162) demonstrează faptul că, în prezența anionului X^- , care formează cu ionii mercuruși o combinație insolubilă, se înregistrează o undă anodică al cărei curent-limită este proporțional cu concentrația analitică a substanței X^- . Se poate demonstra că potențialul de semiundă al acesteia este dependent de concentrația speciei X^- .

Efecte similare se produc atunci când proba conține una din speciile Br^- , I^- , S^{2-} , RSH , HO^- , N_3^- . Potențialul caracteristic, ε' , este determinat de stabilitatea compusului cu mercurul (ecuația 6.157), ceea ce permite determinarea simultană a mai multor substanțe de acest fel. Determinarea este perturbată de o cantitate prea mare de compus insolubil format la suprafața electrodului. De aceea, este recomandabil să se mențină concentrația analitului sub 10^{-4} M și să se adopte metode analitice sensibile (Secțiunea 6.4), adecvate acestui nivel de concentrație.

Reacția anodică a mercurului în prezența unor liganzi, ca de exemplu CN^- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SCN^- , EDTA, conduce la formarea de complecși solubili. Curentul-limită al undei anodice este direct proporțional cu concentrația ligandului și permite determinarea acestuia. Potențialul de semiundă este dependent de constanta de stabilitate a complexului.

d) Reacții electrochimice ale compușilor organici

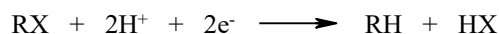
Numeroase grupări funcționale sunt active din punct de vedere electrochimic. Reactivitatea depinde nu numai de grupele funcționale, ci și de structura de ansamblu a moleculei. Aceste proprietăți își găsesc aplicații analitice directe, în determinarea cantitativă a compușilor organici, dar și în studii pe baza cărora se pot efectua caracterizări structurale. Studiile electroanalitice permit, de asemenea, fundamentarea unor metode de sinteză organică prin metode

electrochimice, utilizând ca electrod de lucru un strat de mercur cu suprafață mare.

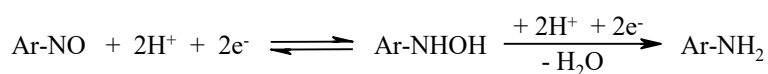
Deoarece solubilitatea în apă a multor compuși organici este mică, determinările polarografice se efectuează în astfel de cazuri în medii neapoase (DMF, DMSO, acetonitril, alcool) sau parțial apoase.

În continuare se prezintă **reacțiile catodice** caracteristice pentru câteva grupe funcționale mai importante.

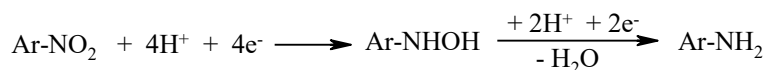
- Derivați halogenați:



- Nitrozoderivați aromatici:



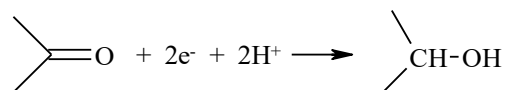
- Nitroderivați aromatici:



- Azoderivați:



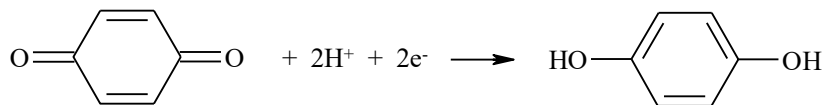
- Compuși carbonilici:



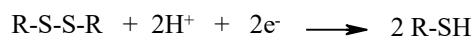
- Peroxizi:



- Chinone:



- Disulfuri:



Se remarcă faptul că ionii de hidrogen participă, aproape fără excepție, la reacțiile de reducere ale substanțelor organice. De aceea, este necesar ca soluția să conțină un sistem tampon sau un acid tare, în exces. Pe de altă parte, potențialul de semiundă depinde de concentrația ionilor de hidrogen într-un mod

asemănător cu dependența potențialului de semiundă al unui ion metalic de concentrația ligandului (secțiunea 6.5.1 punctul a)). Ca urmare, potențialul de semiundă poate fi modificat prin ajustarea pH-ului.

Pentru exemplificarea acestui efect, în Fig. 6.44 se prezintă o serie de unde polarografice înregistrate pentru un nitroderivat aromatic (2,4-di-t-butil-6-metil-5-nitroanilina) la diferite valori ale pH-ului. Așa cum s-a precizat anterior, reducerea nitroderivaților implică participarea protonilor. Ca urmare, pe măsură ce pH-ul crește, undele polarografice se deplasează spre valori mai negative ale potențialului. Din raportul curenților-limită ai undelor polarografice înregistrate în medii cu pH diferit, s-a dedus că reducerea în mediu acid implică participarea a 6 electroni cu formarea derivatului aminic corespunzător, în vreme ce în mediu bazic reducerea implică numai 4 electroni, produsul final fiind derivatul hidroxilaminic.

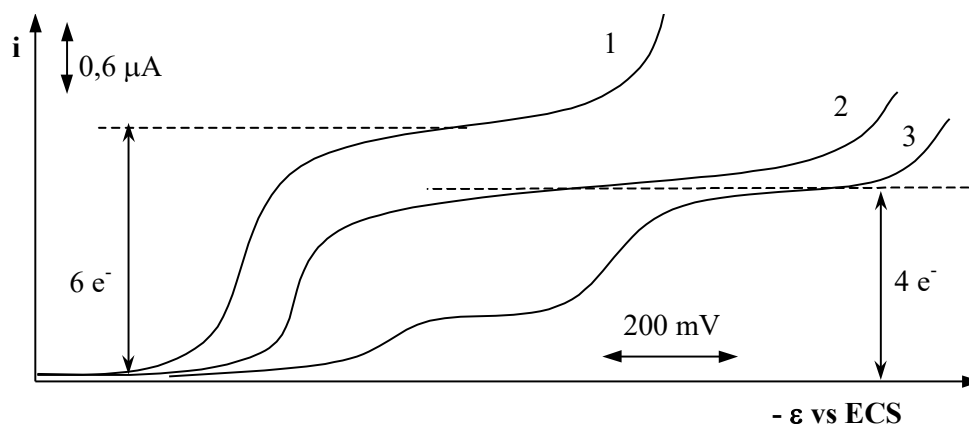


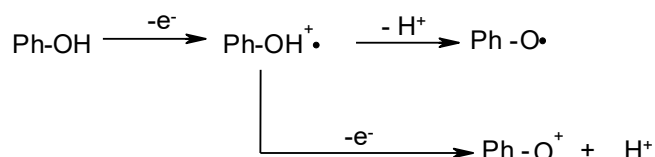
Fig. 6.44: Efectul pH-ului asupra reducerii 2,4-di-t-butil-6-metil-5-nitroanilinei (0,2 mmol/l) în electrolit metanol / tampon Prideaux (1:1). Valoarea pH-ului pentru sistemul tampon este: (1) 2; (2) 7,6; (3) 11,6. Potențialul inițial: - 0,400 V¹⁴. *Adaptat cu permisiunea editurii (Copyright ©1993 Editura Academiei Române).*

Reacțiile anodice au, de asemenea, numeroase aplicații, atât pentru determinări directe cât și pentru a efectua detecția componentelor unei probe după separare prin cromatografia de lichide de înaltă performanță (Secțiunea 6.5.6). Electrozii solizi (Tabelul 6.4), care permit atingerea unor potențiale pozitive mari, sunt preferabili pentru investigarea proceselor anodice.

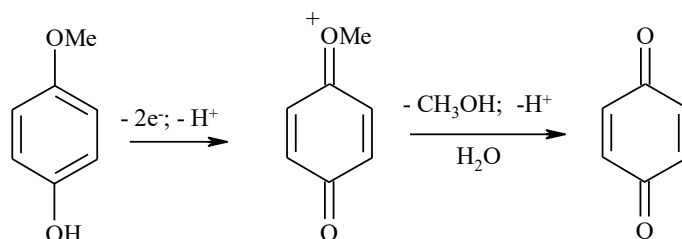
Reacția anodică primară a unui compus organic conduce, de obicei, la formarea unui produs intermediar foarte reactiv. Acesta reacționează ulterior cu solventul sau alți componenți ai soluției, până la formarea unui produs stabil.

Astfel, reacția anodică a unui derivat fenolic conduce la formarea unui radical-cation. În continuare, acesta poate suferi un proces de deprotonizare sau de oxidare, conform următoarei scheme de reacție:

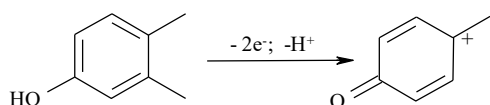
¹⁴ Ana Ion-Carastoian, F. G. Bănică, M. Moraru, *Rev. Roum. Chim.*, **38** (1993) 287.



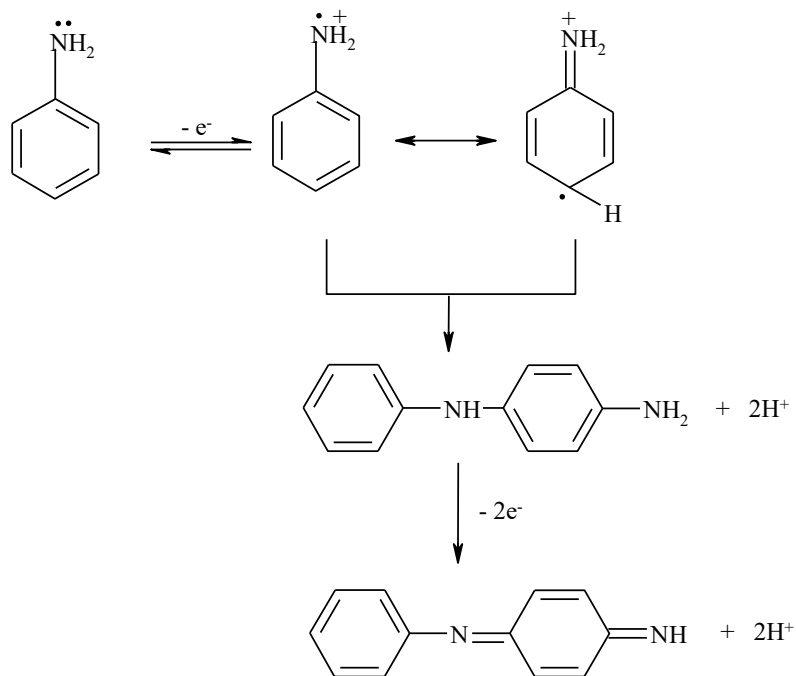
În cazul particular al p-metoxifenolului, produsul primar al reacției anodice hidrolizează, cu formare de benzochinonă:



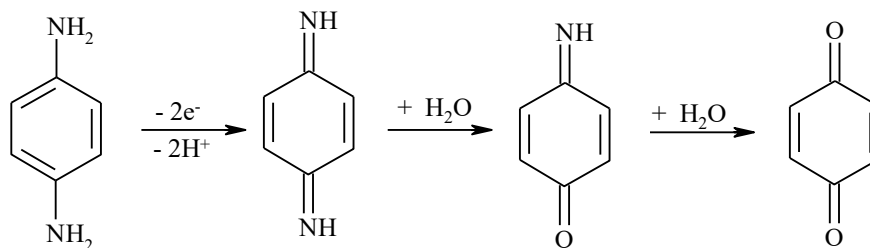
Din categoria compușilor fenolici se pot menționa, de asemenea, hormonul estradiol și alți hormoni înrudiți, care reacționează în etapa primară astfel:



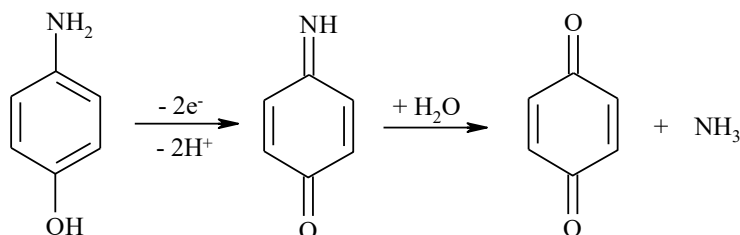
Reacția anodică a anilinei presupune un transfer monoelectronic cu formarea unui radical-cation (format, mai jos, în două stări de rezonanță). Aceste două forme pot reacționa prin cuplare, producând p-aminodifenilamină, care este oxidată ulterior prin transfer bielectronic.



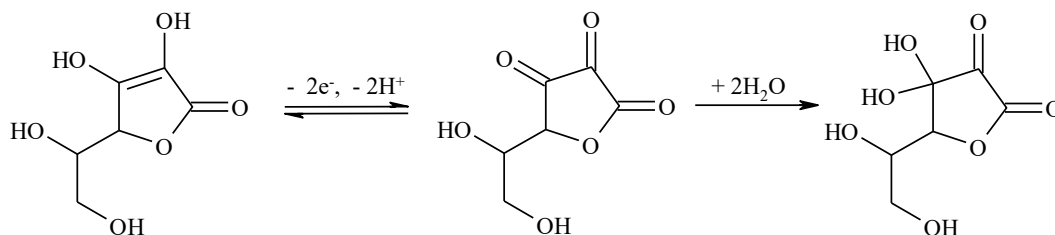
Fenilendiamina poate fi oxidată prin transfer bielectronic, produsul fiind ulterior hidrolizat până la chinonă:



Aminofenolul reacționează în mod asemănător, după un mecanism de tipul EC (reacție electrochimică urmată de reacție chimică):



Acidul ascorbic (vitamina C) suferă un proces de oxidare pe electrod de mercur sau de aur, conform reacției:



În general, mecanismul de reacție pentru oxidarea compușilor organici este complicat și nu întotdeauna este posibilă cunoașterea lui detaliată. Aceasta nu împiedică aplicarea reacțiilor respective în scopuri analitice, parametrii de lucru putând fi optimizați pe cale empirică.

Reacțiile electrochimice ale compușilor organici se utilizează pentru detecția amperometrică în cromatografia de lichide. Astfel de aplicații sunt importante în industria alimentară, farmaceutică și în analiza clinică. Dintre clasele de compuși importanți, se pot menționa, în acest sens, compușii aromatici hidroxilați, aminele aromatice, derivații indolici, mercaptanii, hormonii estrogeni și unele vitamine.

e) Electrocataliza în electrochimia analitică¹⁵

Metodele voltametrice de analiză se bazează, în general, pe reacții care implică analitul ca donor sau acceptor de electroni în procesul electrochimic.

¹⁵ F. G. Bănică, Ana Ion, *Electrocatalysis-based Kinetic Determinations*, în *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers (coord.), J. Wiley, New York, 2000, p. 11115 - 11144.

Utilizarea proceselor de electrod cu caracter catalitic permite extinderea considerabilă a domeniului de aplicare a metodelor voltametrice. Astfel, 6-mercaptopurina-9D-riboza (MPR), care este un medicament pentru tratarea leucemiei, poate fi determinată pe baza efectului catalitic exercitat în procesul de reducere a ionului Ni(II) pe electrozi de mercur (Fig. 6.18)¹⁶. Notând cu L⁻ molecula ionizată de MPR, procesul de electrod se poate reprezenta astfel:



Ionul de Ni²⁺ hidratat nu este reductibil în zona unde catalitice, așa că singurul acceptor de electroni în acest proces este complexul NiL⁺. După transferul electronic (reacția (6.163)), complexul se regenerează prin reacția (6.164) la care participă ionii Ni²⁺ prezenți în soluție în exces față de catalizator¹⁷. Un astfel de proces se reprezintă prin simbolul EC', simbolul EC fiind folosit pentru procese în care reacția chimică conduce la produși inactivi și nu are caracter regenerativ. În absența reacției de regenerare (6.163), curentul i_1 în Fig. 6.18 ar avea o valoare proporțională cu concentrația complexului NiL⁺ în soluție, adică de circa 100 de ori mai mică decât curentul i_2 (care este proporțional cu concentrația totală a nichelului). Se evidențiază astfel o caracteristică generală a proceselor de electrod catalitice, anume amplificarea considerabilă a curentului-limită corespunzător catalizatorului.

Reacțiile (6.163) – (6.164) permit determinarea MPR prin diverse metode voltametrice: polarografia în curent continuu, puls-polarografia diferențială sau voltametria cu pre-concentrare. Ultima metodă este cea mai sensibilă (limita de detecție 0,7 nmol/l) și presupune pre-concentrarea MPR pe electrodul de mercur staționar la un potențial de circa -0,3 V vs ECS, urmată de un baleiaj catodic de potențial, în cursul căruia se înregistrează curentul catalitic. Numeroși alți compuși organici cu proprietăți complexante pot fi determinați pe această cale¹⁸.

Reducerea catalitică a ionilor de hidrogen reprezintă un alt proces electrochimic cu aplicații importante în chimia analitică¹⁹. Astfel, unda catalitică, datorată unor compuși organici cu funcțiuni bazice, poartă denumirea de unda pre-sodiu. Unii complecși ai Ni²⁺, Co²⁺ și ai unor metale platinice manifestă, de asemenea, proprietăți catalitice în reacția de reducere a hidrogenului, ceea ce permite determinarea ligandului sau a ionului metalic respectiv. Un caz tipic îl reprezintă reducerea catalitică a hidrogenului la pH 8 – 9, în prezența unui

¹⁶ Ana Ion, *Teză de Doctorat*, Universitatea Politehnica din București, 1997.

¹⁷ Ana Ion, F. G. Bănică, C. Luca, *Electroanalysis*, **9** (1997) 945.

¹⁸ F. G. Bănică, J. C. Moreira, A. G. Fogg, *Analyst*, **119** (1994) 309; F. G. Bănică, A. G. Fogg, J. C. Moreira, *Analyst*, **119** (1994) 2343; F. G. Bănică, L. I. Doicin, A. Fodor, Ana Ion, *Electroanalysis*, **6** (1994) 1051; F. G. Bănică, A. G. Fogg, J. C. Moreira, *Talanta*, **42** (1995) 227; Ana Ion, F. G. Bănică, A. G. Fogg, H. Kozłowski, *Electroanalysis*, **8** (1996) 40; F. G. Bănică, A. G. Fogg, Ana Ion, J. C. Moreira, *Analyt. Lett.*, **29** (1996) 1415; A. G. Fogg, R. Ismail, R. Ahmad, F. G. Bănică, *Analyst*, 121 (1996) 1877; A. G. Fogg, R. Ismail, R. Ahmad, F. G. Bănică, *Talanta*, **44** (1997) 491; A. G. Fogg, R. Ismail, A. Rahim, A. M. Yusoff, R. Ahmad, F. G. Bănică, *Talanta*, **44** (1997) 497.

¹⁹ A. Călușaru, *J. Electroanal. Chem.*, **15** (1967) 269.

complex al cobaltului cu cisteina sau proteine care conțin acest aminoacid (unda Brdička). Integrate în procedurile voltametriei cu pre-concentrare cu detecție catodică, procesele catalitice de acest fel permit atingerea unei limite de detecție de ordinul 10^{-10} mol/l. S-a demonstrat recent²⁰ că, în acest fel, se poate determina ionul sulfură (S^{2-}). În același fel se pot determina unii compuși organici cu sulf, care se descompun cu formare de S^{2-} în decursul procesului de pre-concentrare pe electrodul de mercur²¹ (Fig. 6.45).

La pH în jur de 7 și în prezența ionului Ni^{2+} , cisteina și compușii înrudiți generează pre-unda catalitică a hidrogenului, cu potențialul de semiundă cuprins între $-1,1$ și $-1,3$ V vs ECS²². Acest proces prezintă specificitate pentru compușii de tip α -aminotiol și, totodată, prezintă analogii interesante cu reacțiile redox ale hidrogenului catalizate de anumite enzime din clasa hidrogenazelor.

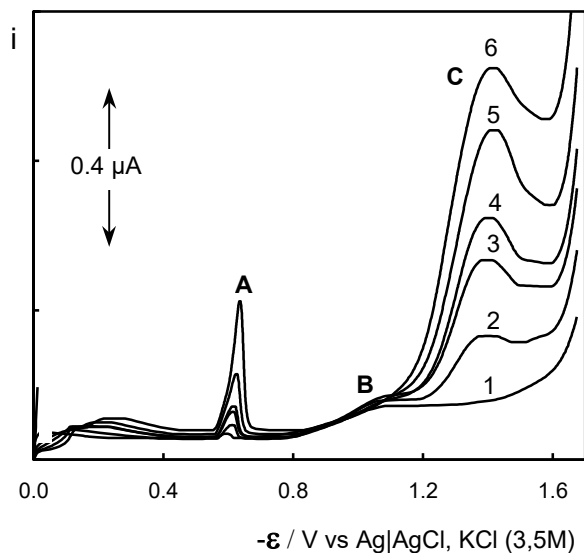


Fig. 6.45: Reducerea catalitică a hidrogenului (picul C) în voltametria catodică cu pre-concentrare a tioureei ($0,5 \mu\text{mol/l}$), în prezența Co^{2+} (10^{-5} mol/l) pe electrodul-picătură de mercur suspendată. Timpul de pre-concentrare, în s (la $0,0$ V): 1) 0; 2) 10; 3) 20; 4) 30; 5) 50; 6) 100. Detecție prin voltametrie cu variație liniară a potențialului, $v = 50 \text{ mV/s}$. Tiourea se descompune în decursul etapei de pre-concentrare, producând Hg_2S și CoS . Picul A corespunde reducerii mercurului din Hg_2S iar reducerea ionilor de hidrogen în zona picului C este catalizată de CoS ^{22b}. *Adaptat cu permisiunea editurii (Copyright ©2001, The Royal Society of Chemistry).*

²⁰ a) F. G. Bănică, N. Spătaru, T. Spătaru, *Electroanalysis*, **9** (1997) 1341; b) F. G. Bănică, N. Spătaru, T. Spătaru, *Rev. Roum. Chim.*, **43** (1998) 77.

²¹ a) F. G. Bănică, N. Spătaru, *Talanta*, **44** (1999) 491; b) N. Spătaru, F. G. Bănică, *Analyst*, **126** (2001) 1907.

²² A. Călușaru, V. Voicu, *J. Electroanal. Chem.*, **43** (1973) 257; A. Călușaru, F. G. Bănică, *J. Electroanal. Chem.*, **47** (1973) 190; F. G. Bănică, A. Călușaru, *J. Electroanal. Chem.*, **145** (1983) 389; **158** (1983) 47; F. G. Bănică, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **128** (1991) 697; Ana Ion, F. G. Bănică, C. Luca, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **63** (1998) 187; F. G. Bănică, Ana Ion, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **63** (1998) 995; F. G. Bănică, Ana Ion, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **65** (2000) 995.

Cataliza de tip redox reprezintă o altă clasă de procese cu numeroase aplicații în electrochimia analitică. Conform schemei (6.165) – (6.167), cuplul redox A/B funcționează ca un mediator în transferul de electroni către substratul C (reacția (6.166)), a cărei reducere directă, conform reacției (6.167), se desfășoară cu supratensiune foarte mare. În plus, trebuie satisfăcută condiția $\varepsilon_{C/D}^0 > \varepsilon_{A/B}^0$, ceea ce permite regenerarea formei A:



Numeroase metale tranziționale (Fe, Co, Cr, Mo, W, Ti, V, U, Ru, Os) sub formă de combinații coordinative, pot funcționa drept catalizatori, în timp ce acceptorul de electroni (specia C în schema de mai sus) poate fi H_2O_2 , NH_2OH , ClO_3^- , BrO_3^- , NO_3^- . Metalele menționate se pot determina astfel cu o sensibilitate foarte bună, îndeosebi atunci când procesul catalitic este precedat de pre-concentrarea adsorptivă pe un electrod staționar.

Dacă se urmărește determinarea substratului pe baza unui proces catalitic, este avantajos să se realizeze un senzor sub formă de electrod modificat, conținând catalizatorul în stratul superficial. În acest fel, catalizatorul este accesibil pentru schimbul de electroni cu suportul conductor și, totodată, cu analitul prezent în soluție (Fig. 6.46). Catalizatorul poate fi un compus sintetic sau o enzimă din clasa oxidazelor. În al doilea caz, rezultă un biosenzor amperometric, cel mai cunoscut exemplu de acest fel fiind senzorul amperometric pentru glucoză (prezentat în Secțiunea 6.5.5).

În concluzie, procesele electrochimice de tip catalitic se remarcă prin sensibilitate și rezoluție superioare în comparație cu procesele de electrod simple. În plus, atunci când tehnica de investigare se bazează pe un proces cu pre-concentrare, se pot dezvolta metode analitice extrem de sensibile, cu limite de detecție de ordinul ppb ($\mu g/l$), sau chiar ppt (ng/l).

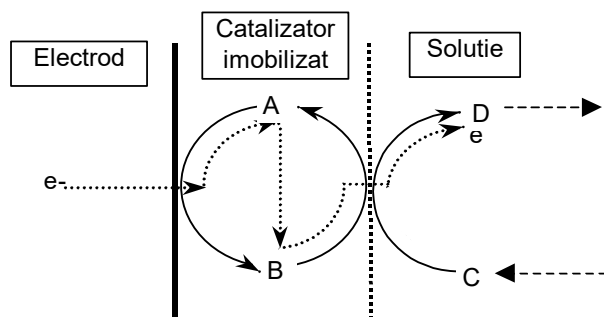


Fig. 6.46: Reprezentarea schematică a unui proces catalitic de tip redox cu catalizator imobilizat (electrod modificat).

6.5.2. Aplicații analitice directe

Aplicațiile analitice directe ale metodelor voltametrice au la bază o funcție de etalonare exprimată prin corelația dintre curentul-limită și concentrația analitului:

$$i = \text{const.} \cdot c \quad (6.168)$$

În cazul particular al metodei polarografiei clasice, această funcție de etalonare este reprezentată de relația Ilkovič (în forma relației (6.96) pentru un proces catodic, respectiv (6.99) pentru un proces anodic).

Constanta din relația (6.168) se poate determina numai după o etalonare prealabilă. În Fig. 6.47 (a) se prezintă o serie de polarograme înregistrate pentru un set de soluții etalon. Polarogramele sunt prezentate într-o formă simplificată, obținută prin eliminarea oscilațiilor tipice înregistrărilor polarografice prin polarografia clasică. Dreapta de etalonare (Fig. 6.47 (b)) se prezintă în coordonate curent-limită de difuziune mediu funcție de concentrația speciei electroactive în soluția etalon respectivă.

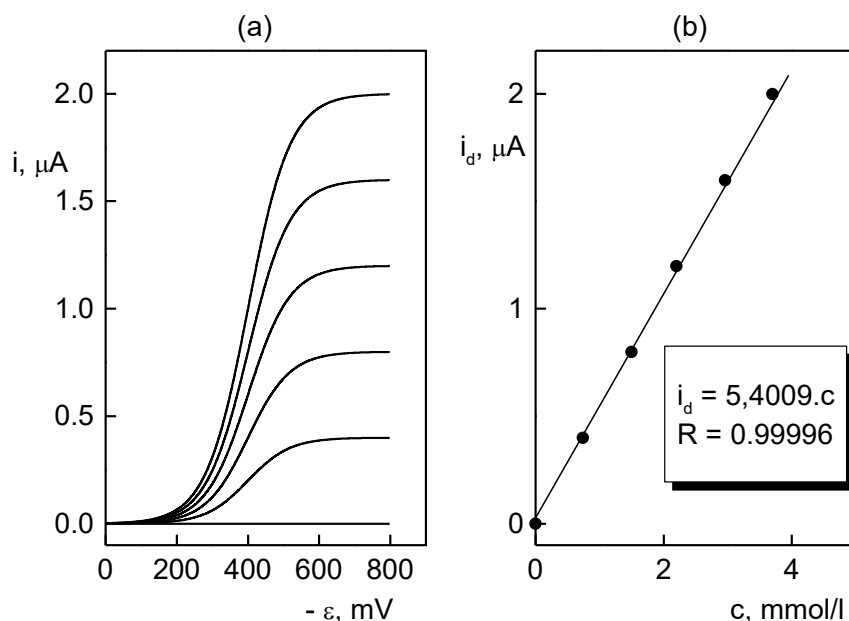


Fig. 6.47: Unde polarografice pentru un set de soluții etalon (a) și dreapta de calibrare corespunzătoare (b).

Metoda dreptei de etalonare necesită prepararea de soluții etalon având compoziție chimică apropiată de cea a probelor. La concentrații relativ mari ale analitului, această condiție nu este critică, deoarece proba se poate dilua suficient de mult pentru ca efectele matricei să fie neglijabile. Influența matricei poate fi semnificativă în domeniul concentrațiilor foarte mici. În astfel de condiții, se poate recurge la **metoda adaosurilor**, așa cum se demonstrează în Fig. 6.48

pentru cazul determinării urmelor de Ni^{2+} dintr-o sare de cobalt de puritate analitică.

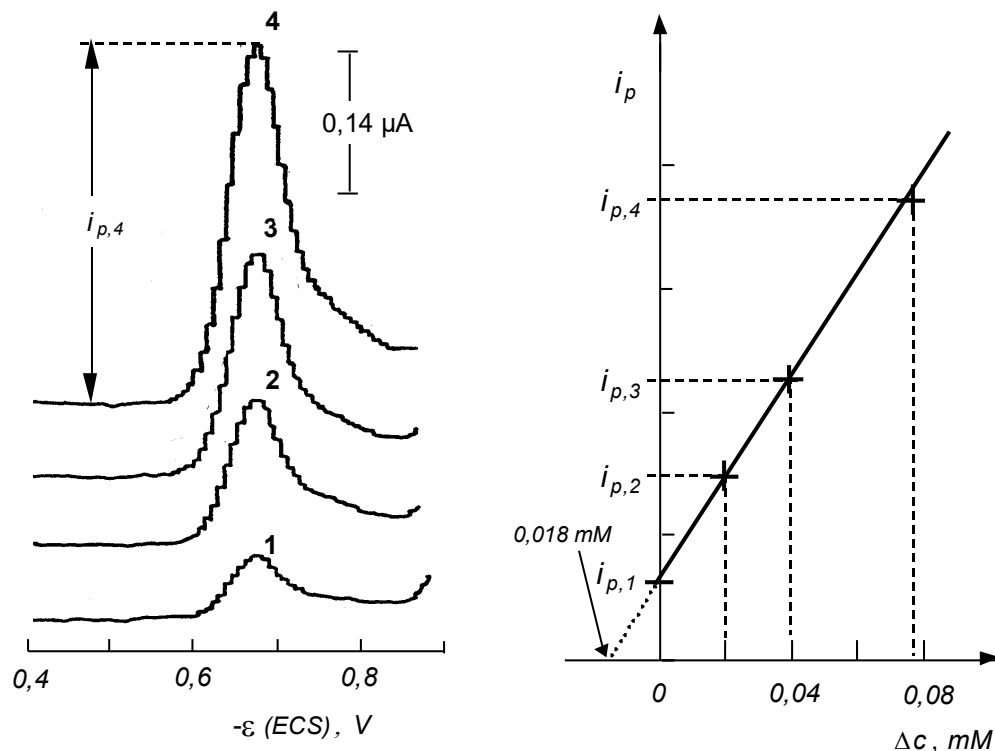


Fig. 6.48: Determinarea urmelor de nichel din sulfatul de cobalt *p.a.* (1 mM) prin puls-polarografia diferențială - metoda adaosurilor. Electrolit-suport: tampon acetat (pH 4,6) + 10 mM nicotinamida. Ni(II) adăugat, mM: (1) 0; (2) 0,02; (3) 0,04; (4) 0,075. Concentrația determinată: 0,018 mM. Adaptat cu permisiune după F. G. Bănică, L. I. Doicin, A. Fodor, A. Ion, *Electroanalysis*, **6** (1994) 1051 (Copyright ©1994 Wiley-VCH).

Determinarea simultană a două substanțe prin voltametria cu pre-concentrare este ilustrată de Fig. 6.49. Cele două substanțe (cisteina și N-acetilcisteina) conțin gruparea $-\text{SH}$ și pot forma, în principiu, săruri greu solubile în etapa de pre-concentrare pe electrodul de mercur static. Reducerea ionului de mercur în aceste săruri produce un pic catodic comun, ceea ce nu permite determinarea fiecărei substanțe în astfel de condiții. Situația se schimbă dacă se adaugă Ni^{2+} în exces. Acesta formează cu cisteina un complex chelat foarte stabil, ceea ce împiedică formarea cisteinatului de mercur. Ca urmare, numai N-acetilcisteina formează o sare de mercur în etapa de pre-concentrare, detecția realizându-se prin reducerea ionilor de mercur în sarea greu solubilă (Fig. 6.49, picul A). Pre-concentrarea cisteinei se produce prin adsorbția complexului cu nichel iar detecția, prin efectul catalitic al cisteinei asupra reducerii ionilor de Ni^{2+} prezenți în exces (Fig. 6.49, picul B).

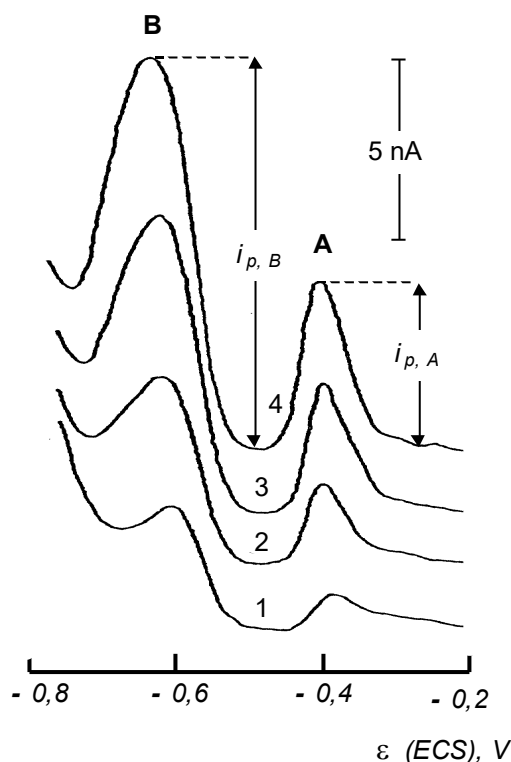


Fig. 6.49 Determinarea simultană a cisteinei (picul B) și N-acetilcisteinei (picul A) prin voltametrie cu pre-concentrare pe un electrod staționar de mercur, în prezența Ni(II) (0,5 mM), la pH 7. Pre-concentrare la -0,2 V timp de 2 min, urmată de baleiaj catodic și înregistrarea curentului prin voltametria diferențială cu impulsuri. (1) Proba. (2- 4) Proba + adaosuri de cisteină (respectiv, 20, 40 și 60 nM) și acetil-cisteina (respectiv, 15, 35 și 55 nM). Concentrații determinate: 22 nM cisteină; 11 nM acetilcisteină.

6.5.3. Aplicații analitice indirecte

Metodele voltametrice de analiză se pot utiliza pentru determinări analitice indirecte, numite **titrări amperometrice**. În astfel de titrări se înregistrează variația curentului-limită, produsă de adaosul reactivului de titrare, în funcție de volumul de titrant adăugat. Rezultă astfel curba de titrare, pe baza căreia se determină volumul de echivalență, așa cum s-a prezentat în Capitolul 2, Secțiunea 2.1.2. Celulele voltametrice utilizate în titrări amperometrice se pot realiza după unul din modelele următoare:

- 1) Celulă cu un singur electrod polarizabil, cel de-al doilea electrod fiind un electrod nepolarizabil.
- 2) Celulă cu doi electrozi polarizabili (în titrarea biamperometrică).

6.5.3.1. Titrarea amperometrică cu un singur electrod polarizabil

Metoda se bazează pe măsurarea, în diverse momente ale titrării, a curentului înregistrat la un potențial constant, situat în zona curentului-limită.

Electrodul de lucru poate fi electrodul de mercur picurător sau un electrod solid (Pt, Au, C). Dacă se utilizează un electrod solid, regimul staționar de difuziune se asigură lucrând în regim hidrodinamic. Acesta se poate obține prin agitarea uniformă a soluției aflate în contact cu un electrod fix, prin rotirea cu viteză mare, constantă, a electrodului sau prin curgerea soluției analitului printr-un tub în care se află montat electrodul de lucru (mai multe detalii în găsesc în Secțiunea 6.5.6).

Reacția de titrare se alege astfel încât, la un potențial anume ales, una dintre speciile participante la reacția de titrare să fie electrochimic activă. Prin modificarea concentrației speciei electroactive implicate în reacția de titrare se produc variații în mărimea curentului electrolitic. Astfel de situații sunt tipice pentru reacțiile de precipitare sau de complexare a ionilor metalici activi electrochimic, deoarece conduc la produși de reacție inactivi electrochimic (compuși greu solubili sau combinații complexe stabile). În felul acesta, se pot determina diverși ioni metalici prin titrare amperometrică cu EDTA (un agent de complexare) sau cu reactivi organici de tipul 8-hidroxichinolina, dimetilglioxima, cupferona (agenți de precipitare). De asemenea, se pot determina prin titrare amperometrică anioni, cum ar fi Cl^- , SO_4^{2-} prin precipitarea cu un reactiv adecvat, anume AgNO_3 , respectiv $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. În acest caz, se măsoară curentul-limită al ionului adăugat ca reactiv de titrare.

Curba de titrare se prezintă în coordonate curent-limită funcție de volumul de titrant adăugat. Forma curbei de titrare este determinată de specia electroactivă care generează curentul electrolitic (analitul, reactivul de titrare sau unul din produșii reacției de titrare), așa cum rezultă și din setul de curbe prezentat în Fig. 6.50.

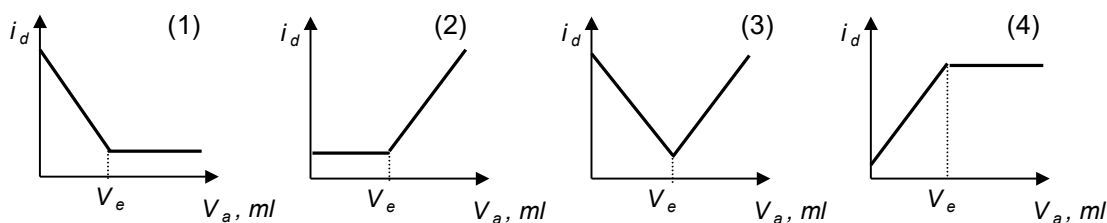


Fig. 6.50 Curbe de titrare amperometrică. Curentul electrolitic măsurat corespunde transformării electrolitice a: (1) analitului; (2) titrantului; (3) analitului și titrantului; (4) produsului de reacție.

De exemplu, pentru determinarea ionului Ni^{2+} se poate alege metoda titrării amperometrice utilizând o celulă formată din electrodul de mercur picurător și un electrod de referință. Metoda se bazează pe faptul că, în sistemul tampon amoniac - clorură de amoniu, ionul Ni^{2+} generează o undă polarografică de reducere, având potențialul de semiundă situat la aproximativ $-0,97$ V față de electrodul de calomel saturat. Prin reacție cu EDTA, ionul Ni^{2+} formează o combinație complexă stabilă ($\log \beta = 18,6$), care este inactivă din punct de vedere electrochimic,:



Această reacție poate fi utilizată pentru titrarea ionului Ni^{2+} prin metoda amperometrică. Semnalul analitic este curentul-limită de difuziune al undei de reducere a ionului Ni^{2+} , măsurat la un potențial constant (de exemplu $-1,2 \text{ V vs. ECS}$). Pe măsura ce crește conținutul de EDTA în proba de Ni^{2+} , se observă micșorarea progresivă a curentului-limită până la anulare, singurul semnal înregistrat în aceste condiții extreme fiind curentul rezidual. Această micșorare a curentului de reducere a ionului Ni^{2+} este proporțională cu concentrația combinației complexe formate și, deci, cu concentrația EDTA adăugată. Atunci când ligandul s-a adăugat în probă într-o cantitate stoechiometrică, se înregistrează transformarea cantitativă a Ni^{2+} în combinație complexă cu EDTA prin dispariția undei de reducere a Ni^{2+} . Acest moment corespunde punctului de echivalență. Adaosul de EDTA continuă și după acest moment pentru a defini ambele ramuri ale curbei de titrare.

Dacă se reprezintă grafic dependența curentului-limită de reducere a Ni^{2+} (i , în μA) de volumul de soluție standard de EDTA adăugat (V , în ml) se obține o curbă de titrare amperometrică, având forma din Fig. 6.51, similară celei din Fig. 6.50 (1). Curba de titrare prezintă două ramuri, care corespund unor domenii distincte din desfășurarea reacției de titrare, după cum urmează:

- Ramura descendentă, care se înregistrează pe parcursul titrării Ni^{2+} cu EDTA.
- Ramura orizontală, care corespunde adaosului de reactiv de titrare în exces față de cantitatea stoechiometric necesară transformării Ni^{2+} în complex cu EDTA.

Se observă prezența unui punct caracteristic pe curba de titrare, care este dat de intersecția celor două porțiuni liniare. Acest punct marchează punctul final al reacției de titrare (punctul de echivalență). Luând în considerare stoechiometria complexului (1:1), cunoscând volumul de reactiv de titrare consumat în reacția de titrare (V_e , în ml) și concentrația exactă a soluției reactivului de titrare (c_T , în mol/l), se poate calcula cantitatea de nichel (în grame) din proba necunoscută, utilizând relația de calcul (2.18).

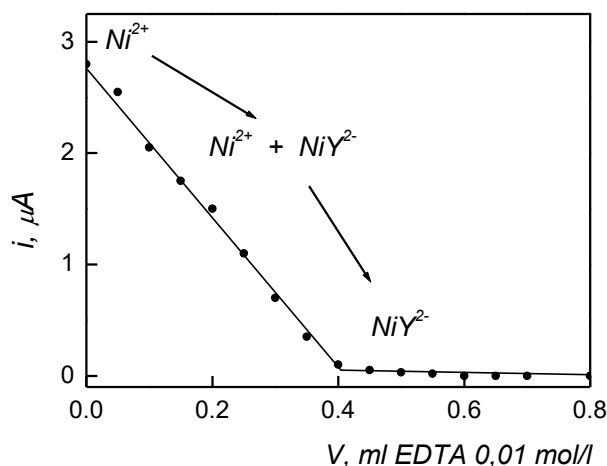


Fig. 6.51: Curba de titrare amperometrică a Ni^{2+} cu o soluție de EDTA 0,01 mol/l în tampon amoniac-clorură de amoniu.

În Fig. 6.52 se prezintă o curbă de titrare bazată pe măsurarea unui semnal tensametric. Astfel, ionul tetrafenil borat (TFB) produce un semnal tensametric cu potențialul caracteristic de - 0,95 V vs. ECS (Fig. 6.52 (A), curba 2). Înălțimea acestuia (i_p) este, într-un domeniu limitat de concentrație a TFB, direct proporțională cu concentrația acestuia. Prin reacția TFB cu K^+ , rezultă un compus greu solubil și această reacție poate fi monitorizată prin măsurarea semnalului tensametric corespunzător al TFB. Pe baza acestor principii, s-a propus o metodă pentru determinarea potasiului prin titrare inversă²³. Un exces de TFB se adaugă probei iar cantitatea rămasă după reacție se determină prin titrare cu o soluție standard de K^+ (Fig. 6.52 (B)). Fig. 6.52 (B) prezintă atât date experimentale (curba 1), cât și date calculate pe baza produsului de solubilitate al tetrafenilboratului de potasiu (curba 2). Cele două seturi de date concordă foarte bine.

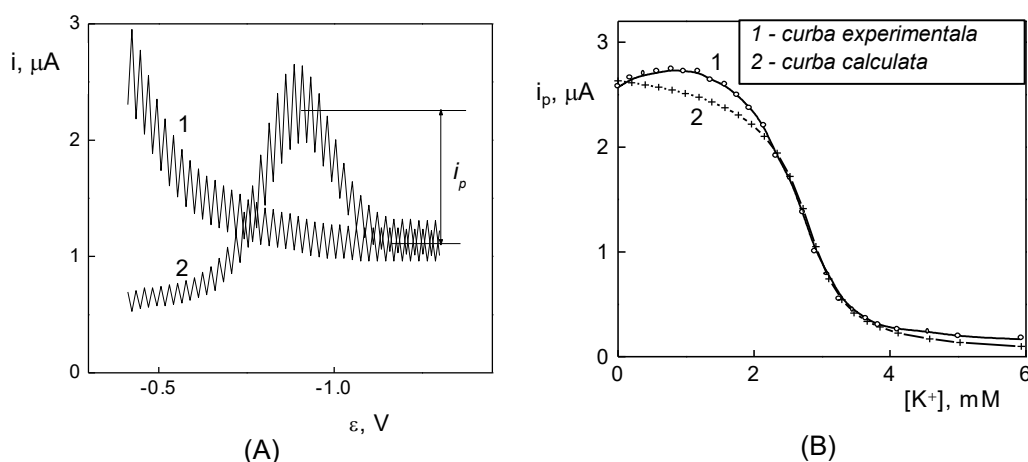


Fig. 6.52: Titrarea tensametrică a TFB cu ionul K^+ în tampon acetat. (A) Polarograme în curent alternativ în absența (1) sau în prezența TFB (0,2 mM). (B) Curbe de titrare a TFB (3,2 mM) cu KCl în tampon acetat, pH 4,8: (1) curba experimentală; (2) date calculate^{23a}.

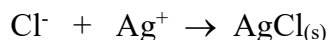
6.5.3.2. Titrarea amperometrică cu doi electrozi polarizabili

Sistemul de titrare cu doi electrozi identici prezintă avantajul simplității, motiv pentru care acest sistem de analiză este aplicat în determinări analitice de rutină. De asemenea, acest sistem se utilizează pentru determinarea punctului final în titrările coulometrice (Capitolul 7).

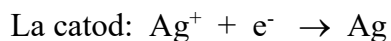
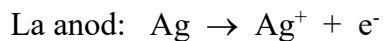
Un exemplu în acest sens îl constituie determinarea anionului Cl^- din ser sanguin, din extracte de țesuturi, din pesticide sau produse alimentare. Reactivul de titrare este ionul Ag^+ , generat prin reacția anodică a argintului la suprafața unui anod din argint metalic. Sistemul indicator este constituit din doi electrozi

²³ a) Ana Ion, M. B. Costache, I. V. Grecu, și F. G. Bănică, "Tensammetric determination of potassium ion in mineral water", *12th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, Editura Printech, București, 2001, p. 30-35; b) *Electroanalysis*, 15 (2003) 1415.

identici din Ag, între care se aplică o diferență de potențial de circa 100 mV. Reacția de titrare este:

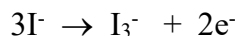


Reacțiile de electrod la electrozii indicatori pot decurge, în principiu, astfel:

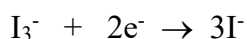


Curentul electrolitic, care circulă între cei doi electrozi indicatori, are o valoare nenulă numai dacă ambele reacții de mai sus sunt posibile. Până la echivalență însă, în soluție nu există specii reductibile deoarece reactivul de titrare - ionul Ag^+ - este eliminat din soluție prin reacție cu analitul, Cl^- . Ca urmare, desfășurarea reacției catodice este imposibilă și curentul are o valoare nulă. După echivalență, excesul de ioni Ag^+ permite desfășurarea reacției catodice, reacția anodică fiind, în continuare posibilă. Ca urmare, după punctul de echivalență se înregistrează un curent nenul, proporțional cu concentrația excesului de reactiv, iar curba de titrare are forma curbei (2) din Fig. 6.50.

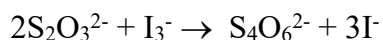
Atunci când unul din cuplurile redox implicate în desfășurarea reacției de titrare este ireversibil (de exemplu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$), metoda de titrare poartă numele de "dead-stop end point". De exemplu, pentru determinarea iodului (ca I_3^- , în prezența unui exces de I^- , adăugat sub formă de KI) prin titrare biamperometrică cu tiosulfat, se constituie un sistem indicator format din 2 electrozi de Pt identici, între care se aplică o diferență de potențial de circa 100 mV. Înainte de punctul de echivalență, curentul este nenul, deoarece soluția conține cuplul redox reversibil I^-/I_3^- . Reacția anodică este:



iar reacția catodică este:



în timp ce reacția de titrare se desfășoară astfel:



La echivalență, soluția nu mai conține specia I_3^- iar ionul $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ este foarte stabil și nu poate fi redus electrochimic. Ca urmare, în sistem nu este posibilă nici o reacție catodică și curentul devine nul.

Această metodă se poate utiliza pentru determinarea punctului de echivalență în orice metodă de titrare iodometrică. O astfel de metodă se bazează pe reacția analitului (un oxidant) cu un exces de I^- , formându-se I_3^- , care este titrat apoi cu o soluție standard de tiosulfat de sodiu.

6.5.4. Electrozi modificați chimic

Desfășurarea unui proces electrochimic depinde, în mare măsură, de proprietățile fizice și chimice ale materialului din care este confecționat electrodul de lucru. Din acest punct de vedere, cele câteva metale (Hg, Au, Pt, Ag) sau materiale pe bază de grafit, utilizate în mod curent în electrochimia analitică, prezintă posibilități de variație destul de limitate. Acest fapt a stimulat dezvoltarea de electrozi având structura moleculară a suprafeței modificată astfel încât să satisfacă anumite cerințe bine determinate. Un electrod modificat poate îndeplini una (sau mai multe) din următoarele funcțiuni:

- Pre-concentrarea selectivă a analitului în stratul superficial, în vederea determinării prin metode electrochimice cu redizolvare.
- Cataliza reacției electrochimice, în vederea determinării unor substanțe caracterizate prin procese de electrod lente la suprafața electrodului nemodificat.
- Detecția unor specii ionice inactive, capabile de a funcționa drept contraioni în procesul de transport al electronilor prin film.
- Permeabilitate selectivă a stratului superficial, în vederea eliminării unor interferențe.

Stratul superficial de modificador poate fi format prin adsorbție ireversibilă din soluție, prin evaporarea solventului dintr-o soluție de modificador depusă pe suprafața electrodului sau prin legarea covalentă a modificadorului de anumite grupe reactive, prezente pe suprafața electrodului. Filmele preparate în acest fel au grosimea de ordinul de mărime a moleculei componente.

Peliclele superficiale cu grosime mai mare se pot prepara prin depunerea evaporativă de polimeri preformați sau prin polimerizare indusă electrochimic, direct pe suprafața electrodului. În funcție de scopul propus, filmul polimeric poate conține grupări ionice, grupe cu proprietăți complexante sau grupări cu funcțiuni redox. O categorie aparte o constituie filmele formate din conductori organici, aceștia fiind polimeri cu sisteme de orbitali π delocalizați (polianilina, polipirolul, poliacetilena).

Peliclele de natură anorganică prezintă avantajul unei bune stabilități chimice. Electrozii modificați cu ftalocianine, porfirine, Albastru de Prusia sau analogi ai acestuia, prezintă proprietăți electrocatalitice, pe când electrozii modificați cu zeoliți sau alți schimbători de ioni anorganici pot realiza detecția selectivă a analitului pe baza formei sau dimensiunii moleculare a acestuia.

O categorie aparte o constituie electrozii cu structură compozită (de exemplu, electrodul din pastă de grafit), având în compoziție un modificador cu funcție bine determinată (schimb ionic, complexare sau electrocataliză). Principalul avantaj al acestora constă în simplitatea procedeele de preparare și regenerare.

De o importanță practică deosebită s-au dovedit a fi electrozii modificați cu compuși de origine biologică, îndeosebi enzime. Astfel de electrozi permit fabricarea de senzori cu grad foarte avansat de specificitate, cel mai cunoscut fiind senzorul amperometric pentru glucoză, prezentat în secțiunea următoare.

Electrozii modificați permit studierea reacției electrochimice a unei substanțe imobilizate pe suprafața electrodului. Dacă substanța respectivă nu este prezentă în soluție, procesul de electrod este independent de fenomenele de transport, de unde rezultă o serie de aspecte particulare. Astfel, în cazul unui proces reversibil curba $i - \varepsilon$ prezintă două maxime simetrice, corespunzătoare

reducerii și, respectiv, oxidării. Ambele maxime sunt situate la același potențial, egal cu potențialul standard. Lărgimea picului la semiînălțime este $90,6/n$ mV. Curentul picului este direct proporțional cu cantitatea de reactant imobilizat pe suprafața electrodului. În cazul voltametriei cu variație liniară a potențialului, curentul picului este direct proporțional cu v , spre deosebire de cazul unui proces controlat de difuziune, pentru care curentul este proporțional cu $v^{1/2}$.

În general, curba $i - \varepsilon$ pentru procese localizate în stratul superficial prezintă abateri de la forma ideală. Pentru exemplificare, se prezintă reacțiile cuplului $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$, imobilizat la suprafața unui electrod de aur modificat (prin chemisorbție) cu cisteină (Fig. 6.53). Gruparea tiolică a cisteinei reacționează în mod spontan cu aurul, formând legături Au - S de tip covalent, extrem de stabile²⁴. Se creează astfel un strat superficial (numit strat autoasamblat), care poate lega ionii de Cu^{2+} prin intermediul grupelor $-\text{NH}_2$ și $-\text{COO}^-$ ale cisteinei. Ionii de cupru pot fi detectați prin voltametrie ciclică, folosind drept electrolit o soluție care conține doar electrolitul indiferent. Se remarcă pe ramura directă un pic catodic, 1, datorat reducerii ionului Cu^{2+} . Ramura anodică prezintă un pic, 2, produs de oxidarea ionului Cu^+ , format în cursul etapei anodice. Cele două picuri au lărgimi mult mai mari decât valoarea teoretică, iar potențialele de maxim sunt diferite. Totuși, curentul de maxim este direct proporțional cu v , în concordanță cu previziunile teoretice.

Abaterile acestui sistem de la comportarea ideală pot avea cauze multiple, cum ar fi existența mai multor stări de complexare pentru ionii de cupru și influența sarcinii cuprului asupra tăriei legăturii metal - ligand.

Un electrod de aur modificat prin adsorbția cisteinei poate fi utilizat pentru pre-concentrarea cuprului în vederea determinării lui, la nivel de urme, prin voltametrie inversă.

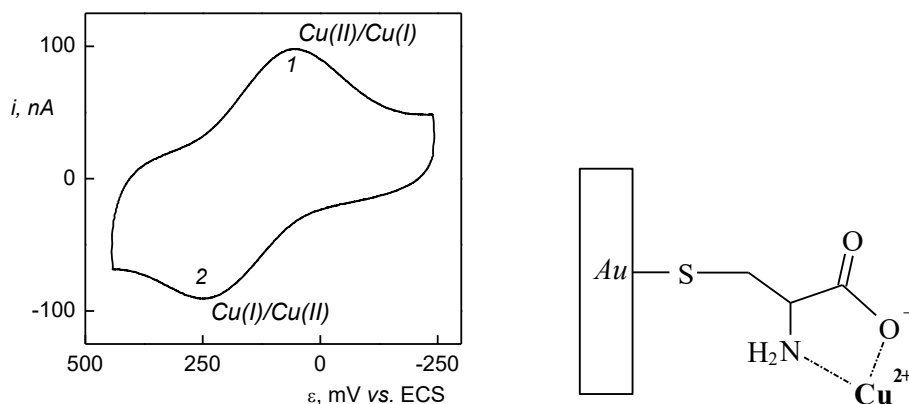


Fig. 6.53: Reacția Cu^{2+} pe electrod de aur modificat cu cisteină în KNO_3 0,1 M. Viteza de baleiaj 100 mV/sec²⁵.

²⁴ Ana Ion, F. G. Bănică, *J. Solid State Electrochem.*, **5** (2001) 431.

²⁵ Ana Ion, F. G. Bănică, Cysteine and its derivatives as chemisorbed layers on the gold electrode surface, *New Directions in Electroanalysis*, Salford, Marea Britanie, 2001, P8.

6.5.5. Senzori voltametrici

Senzorii voltametrici sunt celule voltametrice complete, fiind uneori impropriu denumiți electrozi. Unul dintre senzorii voltametrici cu largi aplicații practice este senzorul Clark pentru determinarea oxigenului dizolvat în medii acvatice naturale, probe biologice sau în sol. O altă categorie importantă de senzori amperometrici este reprezentată de senzorii amperometrici de tip enzimatic, caracterizați printr-o mare specificitate în determinări analitice.

6.5.5.1. Senzorul pentru oxigen²⁶

Caracteristicile constructive ale acestui senzor sunt prezentate în Fig. 6.54. Celula voltametrică este constituită dintr-un catod din platină (electrod de lucru) și un anod de Ag | AgCl | Cl⁻. Ansamblul celor doi electrozi este fixat într-un tub izolator care conține o soluție de KCl având pH-ul constant și care este închisă la extremitatea inferioară cu o membrană permeabilă pentru oxigen, confecționată din Teflon sau polietilenă.

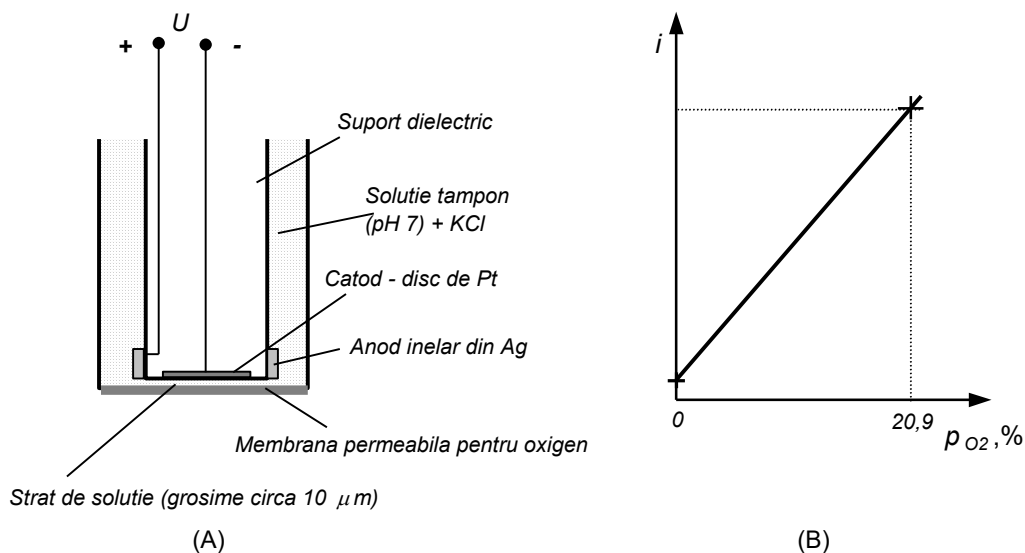


Fig. 6.54: (A) Principiul constructiv al senzorului pentru oxigen de tipul Clark. (B) Graficul de etalonare pentru determinarea oxigenului cu un senzor de tip Clark.

La imersarea senzorului într-o soluție, moleculele de oxigen traversează membrana și soluția internă până la suprafața catodului. Grosimea membranei (circa 20 μm) și a stratului de soluție cuprins între catod și membrană (circa 10 μm) sunt suficient de mici pentru ca regimul staționar de funcționare să fie atins în timp relativ scurt (10 – 20 s). Transportul oxigenului prin membrană și soluție se realizează prin difuziune.

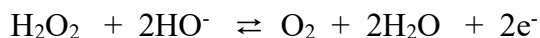
Între anod și catod se aplică o diferență de potențial, care determină desfășurarea următoarelor reacții:

²⁶ .G. Bănică, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2012, p. 306.

- Reacția catodică $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
- Reacția anodică $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e^-$

Curentul electrolitic este direct proporțional cu concentrația oxigenului dizolvat în probă și aceasta poate fi determinată cu ajutorul unei curbe de etalonare (Fig. 6.54 (B)).

Dacă se polarizează electrodul de lucru la un potențial suficient de pozitiv, senzorul Clark poate fi utilizat pentru determinarea peroxidului de hidrogen. Curentul este datorat, în acest caz, reacției anodice următoare:



În concordanță cu ecuația (6.36), graficul de etalonare este liniar. Coeficientul de difuziune al oxigenului prin membrană este foarte mic în comparație cu cel pentru difuziunea în soluție. Drept urmare, gradientul de concentrație la suprafața externă a membranei este neglijabil, mai ales dacă proba se agită cu viteză moderată. Astfel, starea staționară se instalează rapid iar intensitatea curentului nu este supusă la fluctuații.

Concentrația oxigenului se poate exprima în mod indirect, prin presiunea parțială a acestuia într-un amestec de gaze aflat în echilibru cu soluția (p_{O_2} , ca procente din presiunea totală). Unitățile uzuale de concentrație (mg/l sau ppm) se utilizează, de asemenea, în mod frecvent.

Graficul de etalonare se poate construi cu ajutorul a două puncte (Fig. 6.54 (B)). Primul corespunde unei soluții saturate cu aer ($p_{O_2} = 20,9\%$), iar al doilea se determină cu ajutorul unei soluții fără oxigen ($p_{O_2} = 0$). Îndepărtarea oxigenului se poate realiza prin purjare cu gaz inert (Ar sau N_2), sau prin reacție chimică cu un reducător ($S_2O_3^{2-}$ sau acid ascorbic).

Instrumentul de măsură cuplat cu senzorul efectuează automat calculul concentrației, ca și unele corecții, în funcție de temperatură, concentrația sărurilor în probă și presiunea atmosferică.

Concentrația oxigenului dizolvat este un parametru foarte important pentru aprecierea calității apelor naturale sau pentru controlul unor procese industriale în biotehnologie, industria alimentară și tratarea apelor reziduale. Determinarea oxigenului dizolvat în sânge este una dintre aplicațiile importante ale senzorului de oxigen.

6.5.5.2. Senzori enzimatici amperometrici²⁷

Un exemplu tipic de senzor enzimatic amperometric este senzorul pentru glucoză. Funcționarea acestuia se bazează pe reacția de oxidare a glucozei, catalizată de enzima numită glucozoxidază:

²⁷ F.G. Bănică, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2012, p. 314.



Atât cantitatea de oxigen consumat, cât și cantitatea de peroxid format în unitatea de timp, depind de concentrația glucozei în probă. Oxigenul dizolvat funcționează ca un reactiv analitic și se introduce în sistem prin saturarea probei cu aer. De asemenea, este necesar să se mențină constant pH-ul (cu ajutorul unui sistem tampon), deoarece activitatea enzimei depinde în mare măsură de acest parametru.

Structura unui senzor pentru glucoză (Fig. 6.55) derivă, în principiu, de la cea a senzorului de oxigen (Fig. 6.54), căruia i se adaugă un strat catalitic. În cea mai simplă formă, acesta constă din soluție tampon conținând enzima dizolvată. Contactul cu proba se realizează prin intermediul unei membrane externe, impermeabilă pentru enzimă, dar permeabilă pentru molecule mici. O a doua membrană (membrana internă) protejează suprafața electrodului împotriva contaminării cu compuși organici, permițând totuși difuziunea moleculelor neutre mici (O_2 , H_2O_2).

Reacția enzimatică reprezintă procesul de recunoaștere a analitului. Datorită acestei reacții, apar gradienti de concentrație, care determină difuziunea reactanților și a produșilor, așa cum se indică în Fig. 6.55. Procesul de detecție se poate baza fie pe reacția catodică a oxigenului, fie pe reacția anodică a peroxidului de hidrogen, în funcție de potențialul electrodului de lucru.

În primul caz (Fig. 6.55 (A)), prezența analitului determină scăderea curentului în raport cu o probă de referință. Variația curentului (Δi) constituie semnalul analitic, proporțional cu concentrația glucozei.

În al doilea caz (Fig. 6.55 (B)), detecția se efectuează prin reacția anodică a H_2O_2 iar concentrația glucozei se corelează cu curentul electrolitic propriu-zis. Această variantă se caracterizează printr-o limită de detecție mai bună și este mai puțin susceptibilă de interferențe.

În mod analog se pot realiza senzori pentru diverse substanțe organice, susceptibile de oxidări enzimatic prin reacție cu oxigenul. Selectivitatea avansată a senzorilor enzimatici se datorează specificității enzimelor.

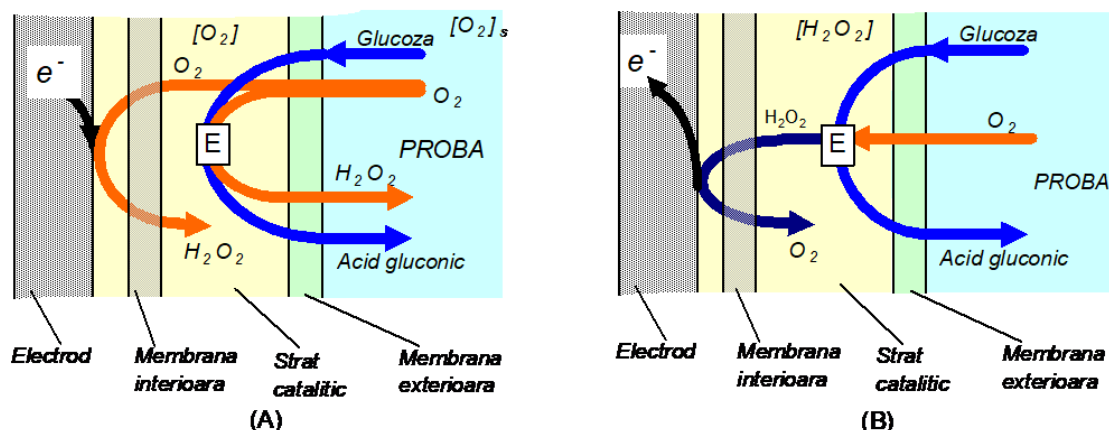
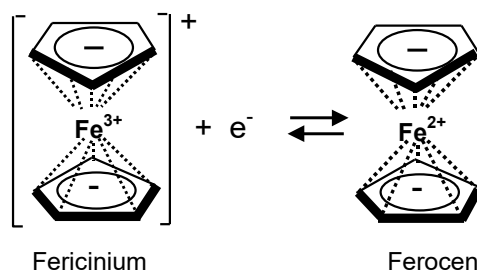


Fig. 6.55: Senzorul enzimatic pentru glucoză cu detecție pe baza reacției de reducere a oxigenului (A) sau pe baza reacției de oxidare a peroxidului de hidrogen (B).

În exemplul de mai sus, detecția glucozei se realizează prin reacția electrochimică a peroxidului de hidrogen. Acesta este produsul natural al reducerii oxigenului, acceptorul de electroni natural în oxidarea biochimică a glucozei. O variantă mai recentă presupune utilizarea unui acceptor sintetic, de exemplu un derivat al ferocenului.

Ferocenul este o combinație coordinativă a fierului cu ionul ciclopentadienil, constituind forma redusă a cuplului redox fericinium/ferocen:



În prezența glucozoxidazei, forma Fe^{3+} poate accepta un electron de la molecula de glucoză, trecând în forma Fe^{2+} . Aceasta este reoxidată, printr-un proces anodic, la forma Fe^{3+} , care poate funcționa din nou ca un acceptor de electroni în raport cu glucoza. Reacția totală constă, așadar, în transferul de electroni de la glucoză către electrod, iar curentul electrolitic este proporțional cu concentrația acesteia.

Cuplul fericinium/ferocen funcționează ca un **mediator** în procesul de oxidare a glucozei, iar un senzor bazat pe acest principiu poartă numele de **senzor cu transfer electronic mediat**. Principalul avantaj al unui astfel de senzor este faptul că funcționarea lui nu necesită nici un reactiv suplimentar.

Senzorii amperometrici enzimatici își găsesc aplicații în industria alimentară, biotehnologie și medicină. Cea mai frecventă aplicație o constituie determinarea conținutului de glucoză în sânge pentru bolnavii de diabet. Acesta este un test clinic esențial, care se poate realiza rapid și precis cu ajutorul senzorului enzimatic.

6.5.6. Celule electrochimice în regim convectiv

Așa cum s-a arătat în Secțiunea 6.1.4, reacțiile electrochimice schimbă compoziția chimică a soluției în vecinătatea electrodului și tind să instaleze o stare nestaționară, în care profilul de concentrație variază în timp. Apariția stării nestaționare se poate preveni dacă transportul reactanților și al produșilor se realizează cu o viteză suficient de mare. Transportul prin difuziune nu poate asigura această condiție și, de regulă, procesele de electrod în soluții statice se desfășoară în regim nestaționar. În cazul electrodului de mercur picurător, expansiunea picăturii de mercur contribuie la creșterea vitezei de transport, difuziunea reactanților și a produșilor de reacție realizându-se în raport cu o suprafață aflată în mișcare permanentă. Deși nu se asigură în acest fel desfășurarea proceselor în stare staționară, existența acestei stări se admite, ca o aproximație satisfăcătoare pentru electrodul de mercur picurător.

Starea staționară are importantul avantaj că determină valori constante ale curentului electrolitic. De aceea, au fost elaborate metode bine fundamentate pentru a se asigura starea staționară în celule cu electrozi solizi. În acest scop, soluția este antrenată într-o mișcare ordonată în raport cu suprafața electrodului iar curgerea soluției compensează prin transport convectiv tendința de instalare a stării nestaționare. Grosimea stratului de difuziune în condiții hidrodinamice scade cu creșterea vitezei de curgere a soluției. În mod corespunzător, curentul electrolitic limită crește în aceste condiții. Ecuațiile curbelor de polarizare, prezentate în Secțiunea 6.1.6, se aplică și proceselor desfășurate în **regim hidrodinamic**.

În perspectivă istorică, **electrodul-disc rotit** (Fig. 6.56) a fost primul dispozitiv de acest fel. Mișcarea de rotație a discului antrenează soluția într-o deplasare radială, expulzând-o spre exterior. În felul acesta apare o diferență de presiune care determină aspirarea soluției spre centrul discului. Curentul-limită de difuziune în cazul electrodului-disc rotit este dat de ecuația Levich:

$$i_l = 0,62nFAcD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (6.169)$$

în care i_l este curentul-limită electrolitic (în μA); n , coeficientul stoechiometric al electronului în reacția electrochimică; F , constanta Faraday; A , aria discului (în cm^2); c , concentrația speciei electroactive (în $mmol \cdot l^{-1}$); D , coeficientul de difuziune al speciei electroactive (în $cm^2 \cdot s^{-1}$); ν , vâscozitatea cinematică a soluției (în $cm^2 \cdot s^{-1}$) iar ω , viteza de rotație unghiulară (în $radiani \cdot s^{-1}$). Un criteriu simplu pentru a verifica validitatea ecuației Levich pentru un sistem electrochimic dat este investigarea corelației $i_l - \omega^{1/2}$, care trebuie să fie de tip liniar pentru un proces controlat de difuziune.

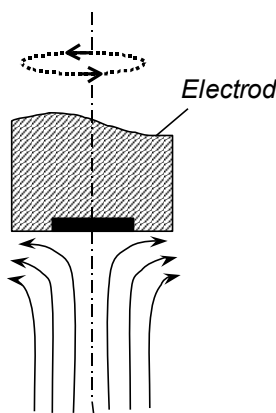


Fig. 6.56: Electrodul-disc rotit.

O metodă simplă pentru asigurarea convecției forțate în condiții reproductibile constă în circulația continuă a soluției prin celula cu 3 electrozi aflată în poziție fixă. În aceste condiții, se menține constantă grosimea stratului de difuziune iar reacțiile de electrod se desfășoară în regim staționar. Câteva modele constructive de celule cu curgere internă sunt prezentate în Fig. 6.57.

Electrodul de lucru poate fi un electrod solid (Pt, Au, grafit) sau mercur (ca strat subțire pe suport de grafit sau chiar ca picătură suspendată). Curgerea

soluției se asigură prin pompare sau prin cădere liberă dintr-un rezervor cu nivel constant. Deși mai complexe din punct de vedere constructiv, astfel de celule prezintă numeroase avantaje practice, în special în ceea ce privește analiza chimică automată. În acest sens se poate menționa detecția electrochimică în cromatografia lichidelor sau în analiza prin injectare în flux. Dacă celula conține doi electrozi de lucru, primul poate realiza conversia electrochimică a analitului într-o formă convenabilă, care va fi detectată ulterior cu ajutorul celui de-al doilea electrod.

În analiza prin voltametrie cu pre-concentrare, celula cu curgere internă permite o succesiune mai complexă de etape incluzând, de exemplu, spălarea electrodului și schimbarea electrolitului între etapele de pre-concentrare și detecție.

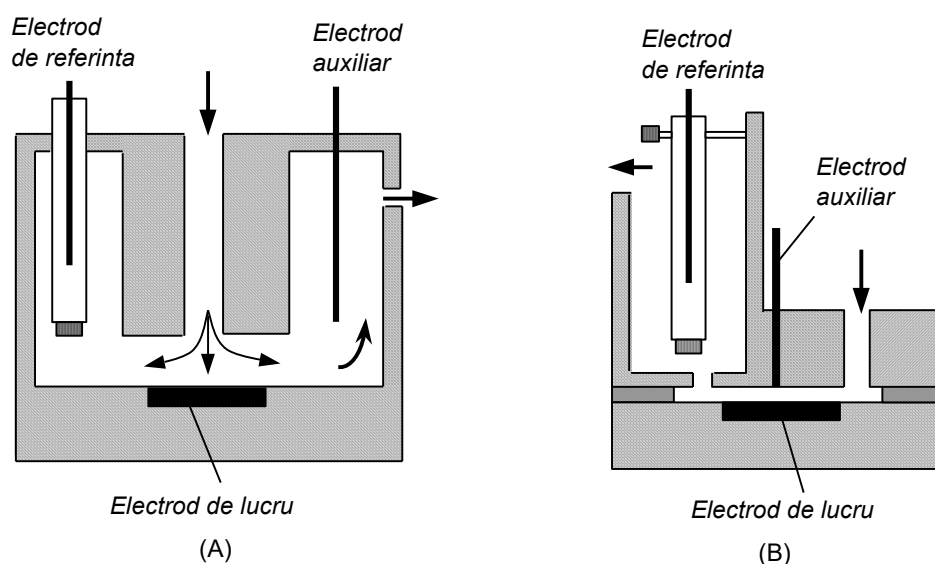


Fig. 6.57: Celule cu curgere internă: A) celulă cu flux de lichid perpendicular pe suprafața electrodului (wall-jet); B) celulă cu flux de lichid paralel cu suprafața electrodului. Săgețile indică direcția de curgere a fluidului.

6.5.7. Ultramicroelectrozi

Voltametria analitică a utilizat pentru mult timp electrozi cu dimensiunea caracteristică de câțiva milimetri, denumiți microelectrozi. Întrucât intensitatea curentului electrolitic este proporțională cu suprafața electrodului de lucru, rezultă că valoarea curentului se situează între circa 1 și 100 μA și, ca urmare, compoziția soluției nu se modifică în mod semnificativ pe durata experimentului. În plus, căderea de tensiune ohmică (iR) este suficient de mică în condiții obișnuite de lucru și poate fi neglijată sau corectată cu ușurință. Pe de altă parte, stratul de difuziune are o grosime mult mai mică decât dimensiunea caracteristică a electrodului. Ca urmare, gradul de convergență a traiectoriilor de difuziune este redus și se poate considera, cu bună aproximație, că aceste traiectorii sunt paralele (Fig. 6.58 (a)). Aceasta este aproximația electrodului plan, conform

căreia difuziunea la suprafața unui electrod cu formă oarecare se desfășoară în același fel ca în cazul unui electrod plan, având suprafața geometrică egală cu cea a electrodului considerat. Pentru astfel de electrozi, expansiunea stratului de difuziune în absența convecției forțate este limitată de convecția termică și vibrațiile întâmplatoare, prezente în condiții normale.

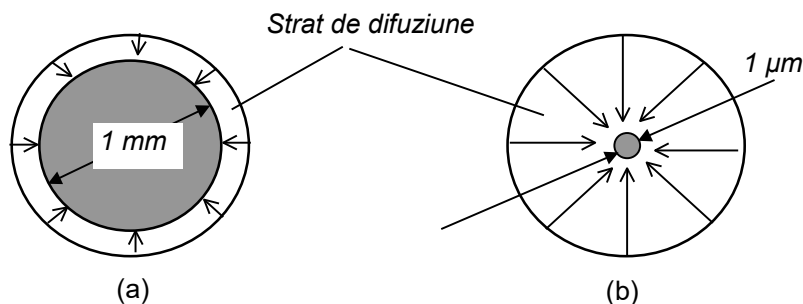


Fig. 6.58: Difuziunea reactantului la suprafața unui microelectrod (a) sau a unui ultramicroelectrod (b). Scala de reprezentare este diferită pentru fiecare caz: circa 1 mm pentru (a) și circa 1 – 10 μm pentru (b).

Situația se prezintă cu totul diferit în cazul unui electrod cu dimensiunea caracteristică de ordinul micrometrilor, denumit **ultramicroelectrod** (Fig. 6.58 (b)). În acest caz, grosimea stratului de difuziune poate fi cu mult mai mare decât dimensiunea electrodului. Ca urmare, direcțiile de transport prin difuziune converg puternic către suprafața electrodului și fluxul de substanță (în $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) poate fi cu mult mai mare decât în cazul unui microelectrod. În mod corespunzător, pentru aceleași condiții (concentrație, potențial de electrod) densitatea de curent este mult mai mare în cazul unui ultramicroelectrod, deși, în valoare absolută, curentul este mult mai mic. În plus, grosimea foarte mică a stratului de difuziune îl face mai puțin sensibil față de mișcările cu caracter fluctuant ale soluției.

Proprietățile deosebite ale ultramicroelectrozilor pot fi ilustrate analizând comportarea lor în experimentul cronoamperometric, care constă în aplicarea unui potențial bine definit (ε_f) și înregistrarea variației în timp a curentului (Fig. 6.59).

Dacă potențialul aplicat este situat în zona curentului-limită, atunci concentrația reactantului la suprafața electrodului este nulă, iar curentul pentru un electrod **sferic**, cu raza r , este dat de ecuația:

$$i = \frac{nFDAc}{r} \left[1 + \frac{r}{(\pi Dt)^{1/2}} \right] \quad (6.170)$$

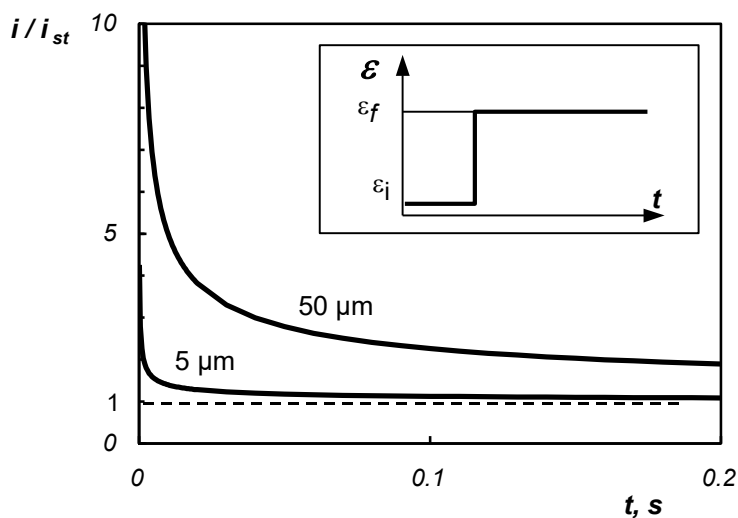


Fig. 6.59: Variația în timp a curentului în experimentul potențiostatic (cronoamperometrie), folosind ultramicroelectrozi sferici cu raza indicată în figură. Insertie: variația potențialului în metoda cronoamperometrică. Înregistrarea curentului începe în momentul aplicării rampei de potențial ε_f .

Se poate demonstra că expresia $(\pi Dt)^{1/2}$ reprezintă grosimea stratului de difuziune (δ), variabilă în timp. Ecuația (6.170) arată că intensitatea curentului scade asimptotic (Fig. 6.59), iar atunci când $\delta \gg r$, curentul se apropie de o valoare independentă de timp (i_{st}):

$$i \rightarrow i_{st} = \frac{nFDAc}{r} \quad (6.171)$$

Rezultă că, spre deosebire de un electrod obișnuit, un ultramicroelectrod permite instalarea stării staționare chiar și în absența convecției. Această concluzie este confirmată de curbele de polarizare din Fig. 6.60, înregistrate prin voltametrie ciclică. Spre deosebire de voltamograma înregistrată cu un electrod obișnuit (Fig. 6.37 (B)), cea din Fig. 6.60 are forma caracteristică pentru procese de electrod în regim staționar. Totodată, ramura inversă nu prezintă un pic datorat produsului de reacție, deoarece acesta difuzează extrem de rapid spre volumul soluției. Ca urmare, ramura directă și cea inversă sunt identice iar curentul este generat, în ambele cazuri, de același proces de electrod (reducerea Fe(CN)_6^{3-} , în cazul Fig. 6.60).

Ultramicroelectrozii se pot prepara sub diverse forme: disc, sferă, bandă sau cilindru (Fig. 6.61). În ultimele două cazuri, lungimea este de ordinul a câțiva mm, lățimea (respectiv raza) fiind de ordinul μm . Ca materiale se pot utiliza carbon (ca microfibră), aur, platină sau mercur depus pe suport metalic.

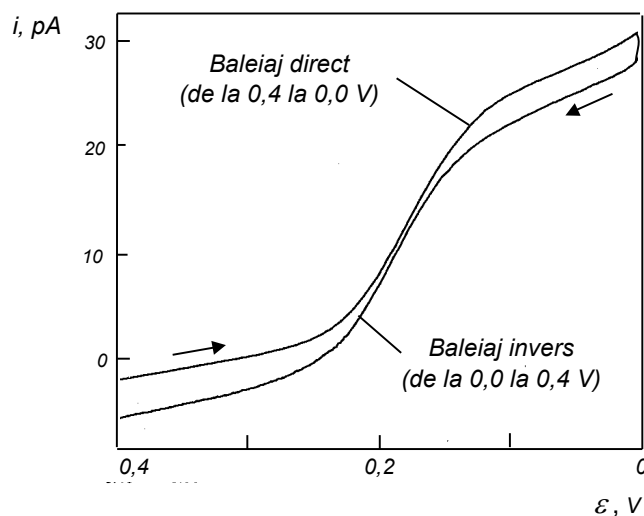


Fig. 6.60: Voltamogramă ciclică înregistrată cu un ultramicroelectrod (disc de Pt, 10 μM diametru) în soluție statică, conținând 20 μM fericianură de potasiu și 0,05 M KNO_3 . Viteza de baleiaj, 100 mV/s. Se observă intensitatea extrem de mică a curentului (sub 100 pA). Mica diferență între curba directă și cea inversă se datorează curentului capacitiv, care își schimbă sensul odată cu direcția de variere a potențialului. *Adaptat cu permisiune după CH Instruments, Electrochemical Instrumentation, Austin, 1999 (Copyright ©1999 CH Instruments).*

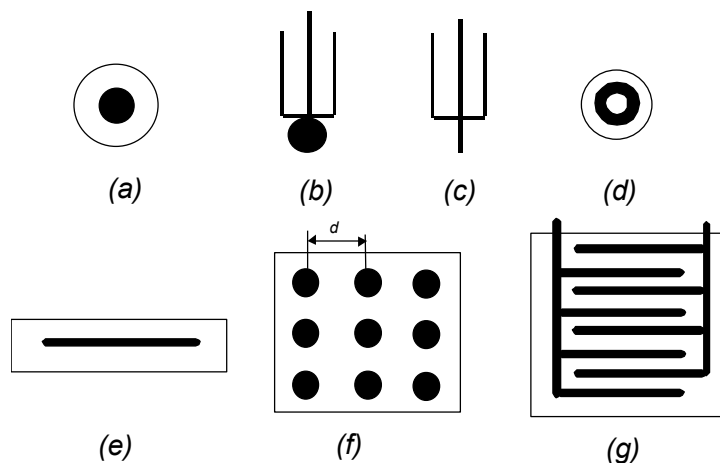


Fig. 6.61: Forme și tipuri de ultramicroelectrozi: (a) disc, (b) sferă; (c) microcilindru; (d) inel; (e) microbandă; (f) grup de microdiscuri; (g) aranjament interdigitat.

Grupurile de ultramicroelectrozi compuse din microdiscuri (Fig. 6.61 (f)) sau microbenzi, pot constitui un electrod compus, prin cuplarea în paralel a tuturor componentelor. Comportarea acestora este determinată de raportul d/δ . Dacă $d \gg \delta$, atunci fiecare component se comportă independent de ceilalți.

Curentul total (rezultat din simpla însumare a curenților individuali), prezintă toate caracteristicile curentului înregistrat cu un ultramicroelectrod, dar are o intensitate suficient de mare pentru a fi măsurat cu instrumente standard. Dacă, dimpotrivă, $d < \delta$, rezultă o suprapunere a straturilor de difuziune iar ansamblul se va comporta ca un electrod normal, având suprafața (A) egală cu suma suprafețelor componentelor.

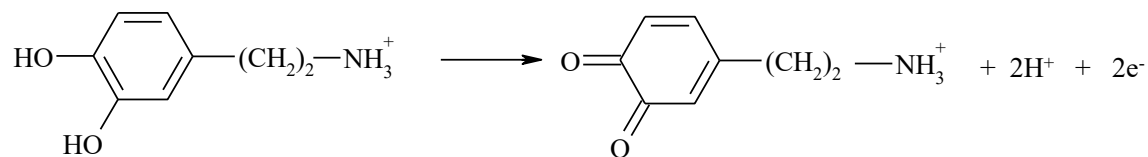
Componentele unui ansamblu de ultramicroelectrozi pot funcționa în mod independent, dacă $d \gg \delta$ și fiecare component se polarizează la un anumit potențial, caracteristic unei anumite specii din soluție. Se poate realiza, astfel, detecția simultană a mai multor substanțe.

Doi ultramicroelectrozi, plasați astfel încât $d \approx \delta$, pot fi polarizați astfel încât produsul reacției desfășurate la unul dintre ei să fie reconvertit în reactantul inițial, în contact cu celălalt. Se produce astfel o reciclare multiplă a reactantului, având drept rezultat amplificarea curentului. Ca urmare, o determinare analitică bazată pe acest principiu va avea o sensibilitate mai mare decât în cazul unei reacții electrochimice simple.

Apariția ultramicroelectrozilor a deschis noi perspective în electrochimia fundamentală și analitică. A devenit astfel posibil să se efectueze experimente electrochimice în regim staționar folosind electrozi solizi în soluții statice. Dimensiunile ultramicroelectrozilor îi fac apți pentru determinări analitice la scară microchimică sau pentru determinări *in vivo*. Din același motiv, acești electrozi pot funcționa ca detectori cu volum extrem de mic pentru cromatografia lichidelor și electroforeza pe capilară. Datorită intensității foarte mici a curentului, căderea ohmică de tensiune în soluție (iR) este extrem de mică, ceea ce permite efectuarea de măsurători electrochimice în electroliți cu rezistivitate foarte mare (solvenți organici nepolari, solide, geluri sau gaze).

Aplicarea microelectrozilor în chimia analitică este încă departe de a fi ajuns la nivelul posibilităților. Integrarea lor în sisteme analitice miniaturale, fabricate prin tehnologii specifice circuitelor microelectronice, reprezintă una din principalele tendințe în acest domeniu.

O aplicație spectaculoasă a UME este determinarea *in vivo* a dopaminei (substanță implicată în transferul semnalului între neuroni) în lichidul cerebrospinal. Dopamina se determină pe baza următoarelor reacții anodice:



Determinarea poate fi deranjată de anionul ascorbat (vitamina C) care se oxidează anodic în aceleași condiții. Această influență se înlătură dacă suprafața electrodului se acoperă cu o peliculă de schimbător de cationi puternic acidă (Nafion®). Dopamina (cation) va traversa cu ușurință pelicula, în vreme ce anionul ascorbat va fi respins de grupările negative din structura peliculei.

6.5.8. Studiul suprafețelor prin microscopia electrochimică cu baleiaj

Suprafețele pot fi investigate, la nivel microscopic, prin monitorizarea efectelor produse de proba solidă asupra reacției desfășurate la suprafața unui ultramicroelectrod, denumit sondă. Metoda respectivă se numește **microscopie**

electrochimică cu baleiaj (în engleză, "Scanning Electrochemical Microscopy", abreviat SECM).

Perturbarea reacției electrochimice depinde, în primul rând, de distanța, d , între suprafața probei și sondă. Dacă $d \gg \delta$, (unde δ este grosimea stratului de difuziune), reacția electrochimică nu este influențată iar curentul are o valoare corespunzătoare stării staționare, $i_{st,0}$ (Fig. 6.62 (A)). Dimpotrivă, dacă $d < \delta$, difuziunea reactantului Ox va fi restricționată (Fig. 6.62 (B)) iar curentul va scăde în mod corespunzător. Prin deplasarea sondei deasupra suprafeței, se poate pune în evidență relieful microscopic al acesteia, sub forma de variații ale curentului. Prelucrarea ulterioară a datelor permite trasarea unei diagrame tridimensionale, reprezentând conturul suprafeței.

Probele din materiale conductoare (metale, aliaje) pot fi investigate prin procedeul cu retroacțiune pozitivă, prezentat în Fig. 6.62 (C). În acest caz, proba însăși funcționează ca un electrod de lucru, fiind polarizată astfel încât să permită regenerarea reactantului inițial. Dacă straturile de difuziune ale celor doi electrozi se suprapun, procesul de regenerare determină amplificarea curentului. Gradul de amplificare crește cu scăderea distanței dintre sondă și detaliile de relief ale suprafeței. În final, prin prelucrarea numerică a datelor, variațiile curentului în funcție de poziția sondei sunt convertite într-o imagine microscopică a zonei explorate.

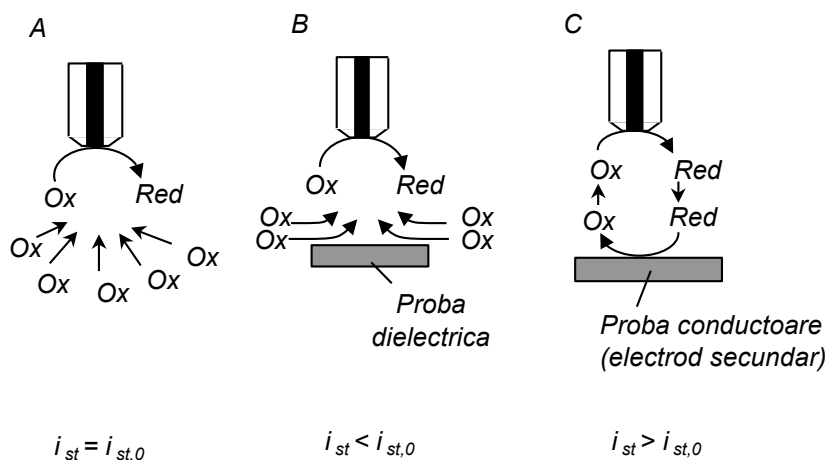


Fig. 6.62: Efectul probei asupra curentului electrolitic la un ultramicroelectrod.
 (A) - Sonda la distanță foarte mare de probă ($d \gg \delta$).
 (B) - Sonda la distanță mică față de probă ($d < \delta$): difuziune restricționată.
 (C) - Sonda în apropierea unei probe conductoare, funcționând ca electrod regenerator. Specia Ox se selectează astfel încât să prezinte caracteristicile unui sistem electrochimic rapid și reversibil.

Instalația experimentală pentru astfel de determinări (Fig. 6.63) este centrată în jurul celulei electrochimice, care conține proba solidă și sonda. Potențialul fiecăreia dintre ele se reglează în mod independent, cu ajutorul unui bipotențiostat. Baleiajul suprafeței se realizează cu ajutorul unui dispozitiv piezoelectric, capabil să fixeze poziția probei cu o precizie de ± 1 nm. Atât

controlul experimentului, cât și prelucrarea datelor, se realizează cu ajutorul unui sistem automat de calcul (PC).

Rezoluția metodei depinde de diametrul sondei. Astfel, dacă acesta este de 2 μm , se pot pune în evidență detalii cu diametrul de circa 10 μm . Evident, rezoluția acestei metode este inferioară față de cea a unor metode fizice de investigare a suprafețelor (microscopia prin efect-tunel și microscopia pe bază de forțe atomice). Microscopia electrochimică are însă avantajul că poate oferi, în plus, informații cu privire la reactivitatea chimică sau electrochimică a suprafețelor.

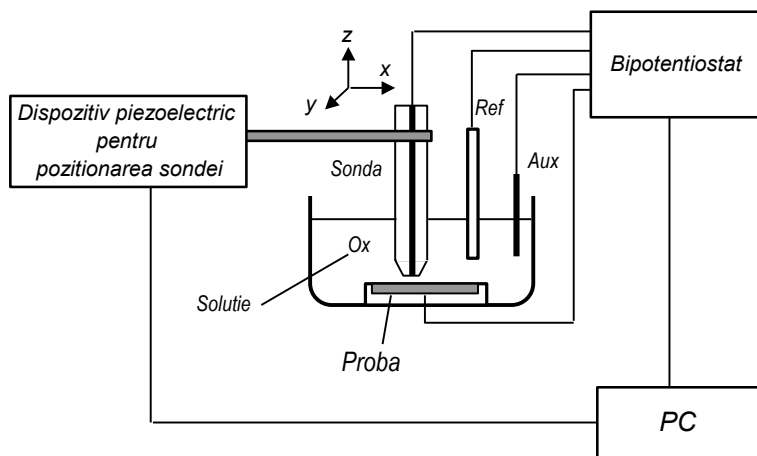


Fig. 6.63: Instalația experimentală pentru microscopie electrochimică cu baleiaj.

Probleme

1. Curentul-limită de difuziune al plumbului, măsurat pentru o probă cu concentrația necunoscută și volumul de 25 ml, este de $4,3 \mu\text{A}$. După ce se adaugă 5 ml soluție $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l Pb(NO}_3)_2$ se obține un curent-limită de difuziune egal cu $9,7 \mu\text{A}$. Care este concentrația plumbului în soluția inițială?
 2. Într-o celulă polarografică se introduc succesiv (1) 5 ml soluție tampon amoniacal; (2) 0,5 ml soluție CdCl_2 0,01 mol/l; (3) 0,5 ml soluție conținând ionul Cd^{2+} în concentrație necunoscută. După fiecare adaos de soluție se înregistrează polarograma, găsindu-se următoarele valori ale curentului mediu măsurat la -1V : (1) $1 \mu\text{A}$; (2) $18 \mu\text{A}$; (3) $25 \mu\text{A}$. Să se calculeze concentrația ionului Cd^{2+} în proba necunoscută. Se cunoaște potențialul de semiundă al unei polarografice de reducerea a Cd^{2+} la $\text{Cd}(0)$, $\varepsilon_{1/2} = -0,6 \text{ V}$.
 3. 5 ml soluție conținând Cu^{2+} cu concentrația necunoscută se adaugă la 20 ml soluție tampon amoniacal. Înregistrând polarograma soluției obținute rezultă un curent-limită de difuziune mediu egal cu $10 \mu\text{A}$. Procedând în același mod cu o soluție etalon $5 \cdot 10^{-2} \text{ M CuSO}_4$ se înregistrează un curent-limită de difuziune mediu egal cu $18 \mu\text{A}$. Care este concentrația ionului Cu^{2+} în probă?
 4. La 100 ml soluție conținând Na_2SO_4 (concentrație necunoscută) și KNO_3 1 mol/l se adaugă 1 ml soluție $\text{Pb(NO}_3)_2$ 0,1 mol/l. Înregistrând polarograma se găsește un curent-limită de difuziune mediu egal cu $5 \mu\text{A}$. După ce se adaugă încă 1 ml soluție de $\text{Pb(NO}_3)_2$ 0,1 mol/l rezultă un curent-limită de difuziune mediu egal cu $15 \mu\text{A}$. (a) Care este concentrația anionului SO_4^{2-} în soluția inițială? (b) Care este rolul azotatului de potasiu? Se va neglija variația volumului.
-

Bibliografie

Principii generale

F. G. Bănică, *Dynamic Electrochemistry Transduction Methods*, în *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley, Chichester, 2012.

Polarografia în curent continuu

1. J. Heyrovský, J. Kůta, *Principles of Polarography*, Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1966.
2. I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience, New York, 1952.
3. L. Meites, *Polarographic Techniques*, Interscience, New York, 1955; 1965.
4. M. Brezina, P. Zuman, *Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1956. M. Brezina, P. Zuman, *Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy*, Interscience, New York, 1958.
5. G. W. C. Milner, *The Principles and Applications of Polarography and Other Electroanalytical Processes*, Longmans, London, 1957.
6. T. A. Krjukowa, S. I. Sinjakowa, T. W. Arefjewa, *Polarographische Analyse*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1964.
7. P. Zuman, *Organic Polarographic Analysis, International Series of Monographs on Analytical Chemistry*, Vol. 12, Pergamon Press, Oxford, 1964.
8. D. R. Crow, J. V. Westwood, *Polarography*, Methuen, London, 1968.
9. D. R. Crow, *Polarography of Metal Complexes*, Academic Press, London, 1969.
10. W. F. Smyth, *Polarography of Molecules of Biological Significance*, Academic Press, London, 1979.
11. A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1980.
12. T. Riley, A. Watson, *Polarography and Other Voltammetric Methods*, Wiley, London, 1987.
13. M. Heyrovský, L. Novotny, I. Smoler, *Past and Future of the Dropping Electrode*, în J. T. Stock, M. V. Orna (coord.), *Electrochemistry, Past and Present*, American Chemical Society, Washington DC, 1989, p. 370.

Puls-polarografia

1. M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *Alternating Current and Pulse Methods*, în C. H. Bamford, R. G. Compton (coord.), *Chemical Kinetics*, Vol. 26, Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 349.
2. R. Kalvoda, J. Volke, *Differential Pulse Polarography and Voltammetry*, în J. Zyka (coord.), *Instrumentation in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, New York, 1991, Vol. 1, p. 39.

Polarografia cu undă rectangulară

1. P. E. Sturrock, R. J. Carter, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 5 (1975) 201.
2. J. Osteryoung, J. J. O'Dea, în *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard (coord.), Vol. 14, Marcel Dekker, New York, 1986, Cap. 3.
3. G. C. Barker, A. W. Gardner, *Analyst*, **117** (1992) 1811.
4. G. C. Barker, I. L. Jenkins, *Analyst*, **117** (1992) R1; (reeditare a lucrării publicate în *Analyst*, **77** (1952) 685).

Polarografia în curent alternativ și tensametria

1. D. E. Smith, *AC Polarography and Related Techniques* în A. J. Bard (coord.), *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1966.
2. B. Breyer, H. H. Bauer, *Alternating Current Polarography and Tensammetry*, Interscience, New York, 1963.
3. P. M. Bersier, J. Bersier, *Analyst*, **113** (1988) 3.
4. R. Kalvoda, M. Kopanica, *Pure Appl. Chem.*, **61** (1989) 97.
5. R. Kalvoda, *Pure Appl. Chem.*, **59** (1987) 715.

Voltametria cu variație liniară a potențialului

1. R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Dekker, New York, 1969.
2. D. K. Gosser, Jr., *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH, New York, 1993.

Metode voltametrice bazate pe pre-concentrare

1. R. Neeb, *Inverse Polarographie und Voltammetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
2. Kh. Z. Brainina, *Stripping Voltammetry in Chemical Analysis*, Wiley, New York, 1974.

3. J. Wang, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation, and Applications*, VCH, Deerfield Beach, 1985.
4. Kh. Brainina, E. Neyman, *Electroanalytical Stripping Methods*, Wiley, New York, 1993.
5. F. G. Thomas, G. Henze, *Introduction to Voltammetric Analysis*, CSIRO Publishing, Collingwood/Victoria, 2001.

Electrozi modificați

1. M. D. Imisides, G. G. Wallace, E. A. Wilke, *Trends Anal. Chem.*, **7** (1988) 143.
2. J. Labuda, *Selective Electrode Rev.*, **14** (1992) 33.
3. J. A. Cox, M. E. Tess, T. E. Cummings, *Rev. Anal. Chem.*, **15** (1996) 173.
4. R. W. Murray (coord.), *Molecular Design of Electrode Surfaces*, John Wiley, New York, 1992.

Celule electrochimice cu convecție forțată

1. C. M. A. Brett, A. M. C. F. O. Brett, *Hydrodynamic Electrodes*, în C. H. Bamford, R. G. Compton, (coord.), *Chemical Kinetics*, Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 355.
2. K. Stulík, V. Pacáková, *Electroanalytical Measurements in Flowing Liquids*, Ellis Horwood, Chichester, 1987.
3. W. R. LaCourse, *Pulsed Electrochemical Detection in High-Performance Liquid Chromatography*, Wiley, New York, 1997.

Ultramicroelectrozi

1. R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, **53** (1981) 1125A.
2. A. M. Bond, *Analyst*, **119** (1994) R1.
3. R. M. Wightman, D. O. Wipf, *Voltammetry at Ultramicroelectrodes*, în A. J. Bard (coord.), *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1989, Vol. 15, p. 268.
4. M. I. Montenegro, M. A. Queiros, J. L. Daschbach, (coord.), *Microelectrodes: Theory and Applications*, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
5. C. Amatore, *Electrochemistry at Ultramicroelectrodes*, în I. Rubinstein (coord.), *Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1995, p. 131.

6. C. G. Zoski, *Steady-State Voltammetry at Microelectrodes*, în P. Vanysek (coord.), *Modern Techniques in Electroanalysis*, John Wiley, 1996, p. 242.
7. C. Michael, R. M. Wightman, *Microelectrodes*, în P. T. Kissinger, W. R. Heineman (coord.), *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1996, p. 367.

Senzori amperometrici

- 1 Florinel-Gabriel Bănică, *Amperometric Enzyme Sensors*, în *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley, Chichester, 2012, Cap. 14.
2. E. Gnaiger, H. Forstner (coord.), *Polarographic Oxygen Sensors: Aquatic and Physiological Applications*, Springer, Berlin, 1983.
3. M. L. Hitchman, *Measurement of Dissolved Oxygen*, J. Wiley, New York, 1978.
4. I. Fatt, *Polarographic Oxygen Sensors*, CRC Press, Cleveland, 1976.
5. G. Ramsay (coord.), *Commercial Biosensors: Applications to Clinical, Bioprocess, and Environmental Samples*, J. Wiley, New York, 1998.
6. A. J. Cunningham, *Introduction to Bioanalytical Sensors*, J. Wiley, New York, 1998.

Microscopia electrochimică cu baleiaj

1. A. J. Bard, F. R. F. Fan, M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, în A. J. Bard (coord.), *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1994, Vol. 18, p. 243.
2. A. J. Bard, M. V. Mirkin (coord.), *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker, New York, 2001.

CAPITOLUL 7

METODA COULOMETRICĂ

În acest capitol sunt prezentate aplicațiile analitice ale proceselor de tip electrolitic care determină modificarea compoziției în tot volumul soluției. Transformarea cantitativă a unei specii chimice printr-un proces electrolitic decurge cu consum de energie de la o sursă externă iar cantitatea de electricitate consumată este o măsură a cantității de substanță transformată. Metodele coulometrice se aplică atât în determinări analitice directe cât și pentru generarea *in situ* a reactivului de titrare.

7.1. Principiul metodei

Se consideră reacția electrochimică:



Conform acestei reacții, pentru transformarea unui mol de substanță O în produsul R, trebuie să se consume o cantitate de electricitate (măsurată în coulombi - C) egală cu:

$$Q_o = neN_A \quad (7.2)$$

în care $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ particule/mol (numărul lui Avogadro) iar e reprezintă sarcina electrică elementară ($1,60210 \cdot 10^{-19}$ C/particulă). Dacă M este masa molară (atomică) a substanței O, atunci rezultă că, pentru transformarea electrolitică a m grame substanță O, este necesară o cantitate de electricitate Q , egală cu:

$$Q = Q_o \frac{m}{M} = \frac{mnF}{M} \quad (7.3)$$

unde $F = N_A \cdot e = 96.487$ A.s/mol electroni (numărul lui Faraday). Pe baza acestei relații, se calculează cantitatea de substanță transformată, m , atunci când cantitatea de electricitate consumată este Q :

$$m = kQ \quad (7.4)$$

în care $k = M/(n \cdot F)$ reprezintă **echivalentul electrochimic** al substanței O, care se transformă prin electroliză conform reacției (7.1). Relațiile (7.3) și (7.4) sunt expresii ale legilor electrolizei (legile lui Faraday). Acestea stabilesc corelația dintre cantitatea de substanță transformată prin electroliză și cantitatea de electricitate asociată cu reacția electrochimică. Cantitatea de electricitate se poate calcula cu ușurință în cazul electrolizei la curent constant:

$$Q = i\tau \quad (7.5)$$

unde i este intensitatea curentului iar τ durata electrolizei.

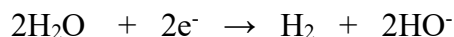
Dacă intensitatea curentului variază în timpul electrolizei, atunci cantitatea de electricitate se poate determina cu ajutorul unui coulometru. Acesta este un instrument electronic care efectuează în timp real calculul cantității de electricitate conform relației:

$$Q = \int_0^{\tau} i(t) dt \quad (7.6)$$

O reacție electrochimică care prezintă interes din punct de vedere analitic poate fi însoțită de reacții secundare, care consumă o cantitate suplimentară de electricitate. Astfel, reducerea ionului de zinc:



poate fi însoțită de reducerea moleculelor de apă, cu degajare de hidrogen:



Pentru a măsura gradul în care o anumită reacție electrochimică participă la consumul de electricitate în celulă, se folosește noțiunea de **randament de curent**. Astfel, în absența oricărei reacții secundare, cantitatea de substanță transformată este funcție de cantitatea de electricitate consumată, $Q_t = i_t \cdot \tau$, și este:

$$m_t = \frac{i_t \tau M}{nF} \quad (7.7)$$

Dacă, în aceleași condiții o reacție secundară va consuma o parte din cantitatea de electricitate disponibilă, atunci cantitatea de substanță transformată în reacția principală va fi mai mică. Aceasta este proporțională cu cantitatea de electricitate consumată în reacția principală, anume $Q_p = i_p \cdot \tau$ și este:

$$m_p = \frac{i_p \tau M}{nF} \quad (7.8)$$

Se definește **randamentul de curent**, η_i , ca raportul procentual dintre masa de substanță transformată practic (m_p) și valoarea teoretică (m_t), calculată conform legilor electrolizei. Ca urmare, pe baza relațiilor (7.7) și (7.8) rezultă:

$$\eta_i(\%) = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 = \frac{i_p}{i_t} \cdot 100 \quad (7.9)$$

Deși raportul curenților nu poate fi determinat experimental în mod direct, ultimul membru al relației de mai sus justifică denumirea de randament de curent. Această mărime arată câte procente din curentul total, i_t , se consumă în reacția principală. Ideal pentru determinări coulometrice este să se lucreze în condiții de randament de curent egal cu 100%.

7.2. Variante ale metodei coulometrice

Determinările coulometrice se pot efectua utilizând una dintre următoarele variante de lucru:

① Varianta potențiostatică, în care potențialul electrodului de lucru este menținut la o valoare constantă, aleasă astfel încât să se împiedice desfășurarea reacțiilor secundare.

② Varianta amperostatică, în care curentul din celula coulometrică este menținut la o valoare constantă.

7.2.1. Metoda coulometrică în regim potențiostatic

În Fig. 7.1 se prezintă schema instalației experimentale utilizate pentru determinări coulometrice în regim potențiostatic. Instalația experimentală se compune din celula coulometrică, un potențiostat și un dispozitiv pentru determinarea cantității de electricitate (de exemplu un integrator electronic, numit coulometru). Celula conține trei electrozi, anume electrodul de lucru, electrodul auxiliar și electrodul de referință.

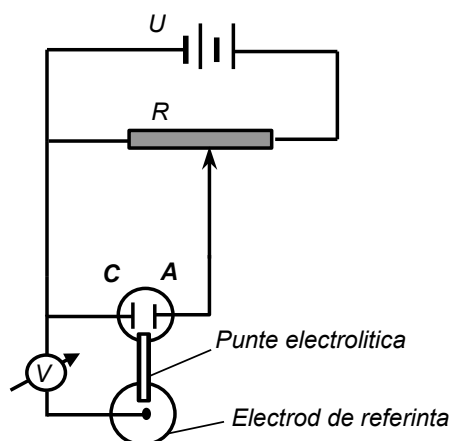


Fig. 7.1: Circuitul electric simplificat al montajului utilizat pentru determinări coulometrice în varianta potențiostatică.

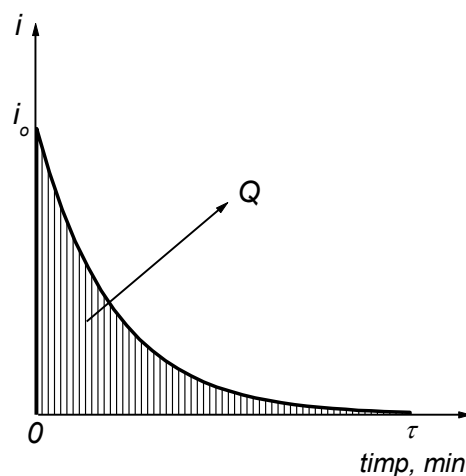


Fig. 7.2: Variația în timp a curentului electrolytic în cazul variantei de lucru potențiostatice.

Măsurarea potențialului electrodului de lucru se face în raport cu un electrod de referință, care este separat de compartimentul celulei electrolytice printr-o punte electrolytică. Tensiunea electrică aplicată între electrodul de lucru (C) și electrodul auxiliar (A) se reglează cu ajutorul divizorului de tensiune R sau a unui potențiostat, în așa fel încât indicația voltmetrului V să fie constantă în timp. Curentul electrolytic are o valoare maximă la începutul electrolyzei, notată i_o în Fig. 7.2, și scade în timp, datorită variației concentrației (Fig. 7.2), după o funcție de tipul:

$$i = i_o e^{-kt} \quad (7.10)$$

Parametrul k din relația de mai sus depinde de caracteristicile geometrice ale celulei și de intensitatea convecției în timpul electrolyzei. Așa cum se arată în Fig. 7.2, cantitatea de electricitate se obține prin integrarea curentului în funcție de timp în intervalul de timp în care se desfășoară electrolyza (τ). Practic, se consideră electrolyza încheiată atunci când curentul electrolytic scade sub limita de 0,1% din valoarea înregistrată inițial.

7.2.2. Metoda coulometrică în regim amperostatic

Schema instalației experimentale utilizate pentru electrolyza la curent constant este prezentată în Fig. 7.3. Pe parcursul electrolyzei, rezistența electrică a celulei (R_{cel}) variază datorită modificării compoziției ionice a soluției. Dacă în circuitul celulei se introduce o rezistență variabilă, R , care îndeplinește condiția $R \gg R_{cel}$, atunci curentul în circuitul celulei, exprimat conform legii lui Ohm

prin $i = U / (R + R_{cel})$, nu variază în timpul electrolizei. U este tensiunea externă aplicată de la o sursă de tensiune continuă stabilizată ($U = 200$ V). Curentul prin celulă trebuie să aibă o valoare corespunzătoare (i_{el}) pentru ca reacția electrolitică să decurgă cu viteză moderată.

Menținerea curentului la o valoare constantă se poate realiza și cu ajutorul unui instrument electronic specializat, denumit galvanostat.

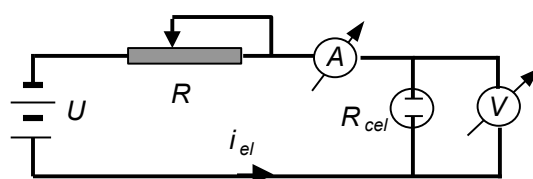


Fig. 7.3: Montajul experimental pentru electroliza la curent constant (regim amperostatic).

Pentru a alege valoarea curentului electric care se va impune în circuitul celulei electrolitice este necesară cunoașterea curbelor de polarizare $i - \varepsilon$, atât pentru sistemul redox O/R, care constituie obiectul determinării electrolitice, cât și pentru alte cupluri redox care pot evolua în celulă în anumite condiții (de exemplu O_1/R_1 în Fig. 7.4). Pe măsură ce electroliza avansează, potențialul electrodului de lucru se modifică așa cum indică reprezentările din Fig. 7.4, căpătând valori corespunzătoare punctelor de intersecție între dreapta orizontală trasată pentru $i_{el} = \text{const.}$ și curbele curent - potențial corespunzătoare diverselor momente ale electrolizei. Modificarea în timp a potențialului electrodului de lucru poate favoriza desfășurarea unei reacții electrochimice secundare, ceea ce conduce la diminuarea randamentului de curent. Acest moment este reprezentat în Fig. 7.4 prin intersecția orizontalei corespunzătoare momentului t_3 ; micșorarea curentului sub această limită va permite deplasarea potențialului de electrod la o valoare corespunzătoare reacției secundare, care implică cuplul O_1/R_1 . Această caracteristică limitează aplicațiile metodei coulometrice la curent constant ca metodă directă. Mult mai potrivită este această metodă pentru determinări indirecte, așa cum se va arăta în Secțiunea 7.3.2.

În condițiile în care randamentul de curent este 100%, cantitatea de electricitate consumată pentru transformarea speciei O se calculează cu ajutorul relației (7.5), în care i este curentul electrolitic impus iar τ este timpul de desfășurare a electrolizei, măsurat cu precizie de $\pm 0,1$ s.

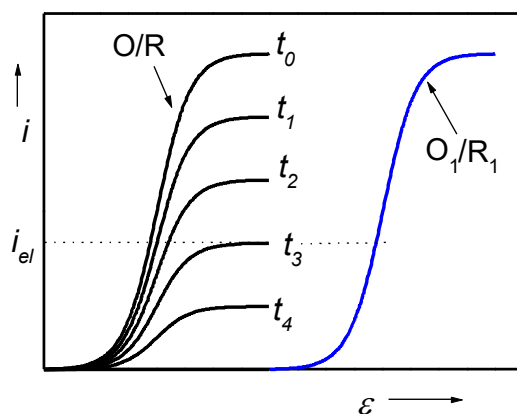


Fig. 7.4: Curbe de polarizare înregistrate pentru reacția electrochimică (7.1) în diverse momente ale electrolizei ($t_0 - t_4$) și efectul variației potențialului electrodului de lucru asupra eficienței transformării speciei O în compusul R.

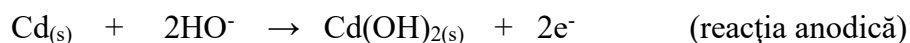
7.3. Aplicații analitice ale metodei coulometrice

7.3.1. Aplicații analitice directe

Metoda coulometrică directă se bazează pe măsurarea cantității de electricitate care se consumă pentru transformarea electrochimică a analitului, cu un randament de curent de 100%. Calculul cantității de substanță din probă se face pe baza legilor electrolizei (relația (7.4)). Echivalentul electrochimic, k , este o mărime cunoscută, fiind determinată de mărimi caracteristice speciei care este transformată prin electroliză, anume masa molară (M) și coeficientul stoechiometric al electronului în reacția electrochimică (n). Rezultă, deci, că metoda coulometrică directă este o metodă absolută, pentru aplicarea sa nefiind necesară o etalonare prealabilă.

Determinările coulometrice directe se pot efectua atât în varianta amperostatică, cât și în cea potențiostatică, a doua variantă fiind totuși mai frecvent utilizată. Cantitatea de electricitate consumată se determină cu relațiile (7.5), respectiv (7.6).

Metoda coulometrică în regim potențiostatic se aplică pentru determinarea a numeroși compuși anorganici și organici. De asemenea, această metodă permite analiza în flux continuu a constituenților unor probe gazoase sau lichide. Un exemplu în acest sens îl constituie metoda de determinare a urmelor de oxigen gazos dintr-un flux de gaz, bazată pe o procedură coulometrică. Celula coulometrică (Fig. 7.5) cuprinde un catod din argint poros și un anod din folie de cadmiu, imersați într-un electrolit (KOH 25%). Aceasta funcționează ca celulă galvanică, pe baza reacțiilor următoare:



Variația în timp a tensiunii electromotoare a celulei galvanice din Fig. 7.5 nu favorizează desfășurarea altor procese electrolitice și, de aceea, instalația nu include un potențiostat pentru controlul potențialului catodului. Concentrația oxigenului în fluxul de gaz determină intensitatea curentului electric, conform reacțiilor de mai sus. Dacă se efectuează integrarea curentului în funcție de timp, rezultă cantitatea de electricitate produsă de celulă. Aceasta este proporțională cu cantitatea de oxigen transportată de curentul de gaz în intervalul de timp considerat.

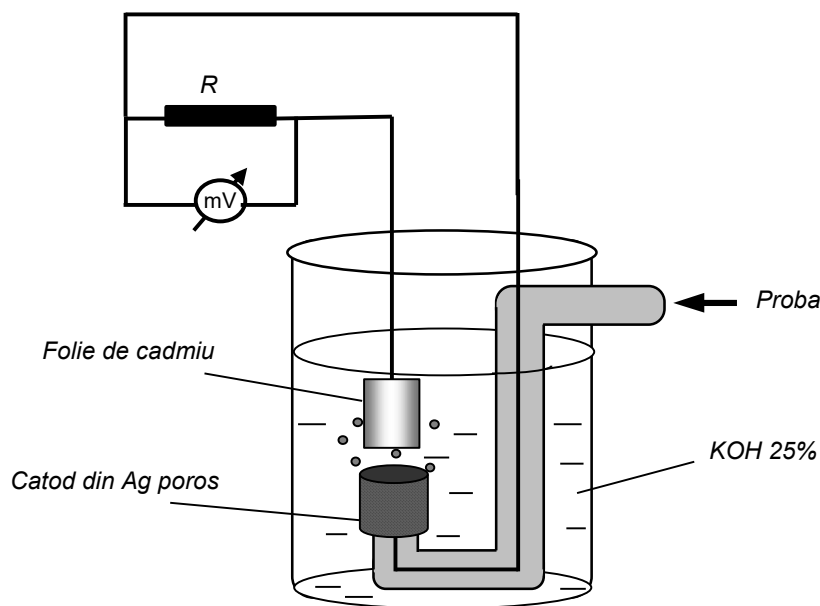
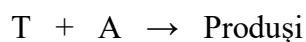


Fig. 7.5: Instalația utilizată pentru determinarea urmelor de oxigen dintr-un amestec de gaze.

7.3.2. Aplicații analitice indirecte

Caracteristica principală a titrărilor coulometrice este faptul că reactivul de titrare se generează prin electroliză, direct în soluția studiată. Altfel spus, în acest caz nu este necesară o soluție standardizată a reactivului de titrare ci se adaugă probei un reactiv adecvat, P, numit **precursor**. Prin electroliză, acesta se transformă în reactivul de titrare, T, care va reacționa cu analitul, A, conform următoarei secvențe de reacții:



Titările coulometrice se desfășoară în regim amperostatic, în prezența unui exces de precursor. Semnalul analitic este timpul necesar pentru generarea unei cantități de titrant, echivalente chimic cu cantitatea de analit din probă, iar cantitatea de analit se determină pe baza legilor electrolizei.

Celula utilizată în titrările coulometrice se compune din **sistemul de generare** a reactivului de titrare și **sistemul de indicare** a punctului final al titrării.

Sistemul de generare a reactivului de titrare cuprinde un electrod generator cu suprafață mare (tip folie sau sită din Pt) și un electrod auxiliar. Acesta din urmă este separat de spațiul electrodului generator, pentru a împiedica impurificarea probei cu produșii reacției auxiliare (Fig. 7.6).

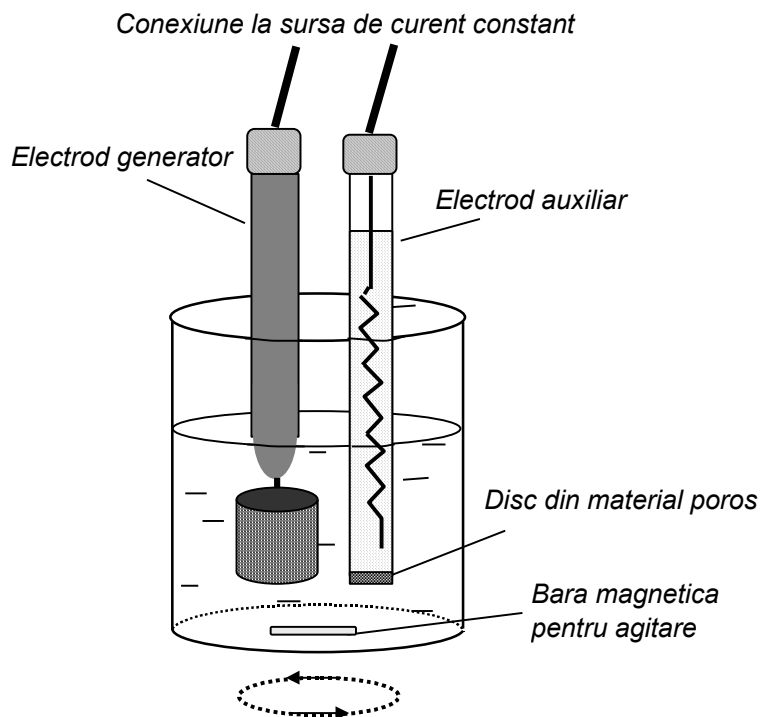


Fig. 7.6: Sistemul de generare a reactivului de titrare.

Modul de indicare a punctului final al titrării se poate baza pe o procedură chimică (cu ajutorul unui indicator al punctului final) sau pe o metodă instrumentală (potențiometrică, amperometrică, spectrofotometrică), și urmărește evidențierea cantităților infime de reactiv de titrare care apar în soluție după depășirea punctului de echivalență.

Prin electroliză se pot genera reactivi de titrare care au aplicații în titrări de neutralizare, redox, precipitare sau complexare. În Tabelul 7.1 sunt prezentate spre exemplificare câteva sisteme precursor/reactiv de titrare/analit.

Reacția de titrare aplicată în titrările coulometrice trebuie să îndeplinească aceleași condiții ca și reacția de titrare din volumetria prin metode chimice, anume să decurgă rapid și complet, să decurgă conform stoechiometriei așteptate și să existe posibilitatea indicării cât mai exacte a punctului de echivalență.

Deosebirea esențială față de titrarea obișnuită este aceea că, în titrările coulometrice, rolul biuretei este luat de către sursa de curent continuu constant care alimentează circuitul amperostatic.

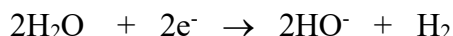
Printre avantajele pe care le prezintă titrimetria cu generare electrochimică a reactivului de titrare se menționează, în primul rând, eliminarea problemelor legate de prepararea, standardizarea și stocarea soluțiilor de reactiv de titrare, mai ales atunci când aceștia sunt instabili (de exemplu Cl_2 , Br_2 , Ti^{3+}). În plus, reactivul de titrare se poate genera în cantități foarte mici, prin alegerea adecvată a valorii curentului electrochimic. Se poate adăuga și avantajul legat de faptul că aceeași sursă de curent continuu se poate utiliza pentru o largă varietate de tipuri de reacții de titrare iar metoda are largi posibilități de automatizare.

Erorile care se pot înregistra în timpul titrării coulometrice au drept cauză instabilitatea sursei de curent pe parcursul electrolizei, precizia mică în măsurarea curentului și a timpului, precum și alegerea incorectă a metodei de indicare a punctului de echivalență.

Tabelul 7.1: Exemple de titrări coulometrice.

Reactiv de titrare	Precursor	Analit	Tipul reacției de titrare
H_3O^+	H_2O (soluție Na_2SO_4)	Baze	Neutralizare
HO^-	H_2O (soluție Na_2SO_4)	Acizi	Neutralizare
Br_2	Br^- (KBr , $\text{pH} < 5$)	As^{3+} , Sb^{3+} , U^{4+} , Ti^+ , I^- , N_2H_4 , SCN^- , fenoli, olefine, anilină	Redox Adiție la dubla legătură
Cl_2	Cl^- (KCl)	As^{3+} , I^-	Redox
I_2	I^- (KI)	As^{3+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, acid ascorbic	Redox
Ce^{4+}	Ce^{3+}	Fe^{2+} , Ti^{3+} , U^{4+} , As^{3+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Redox
Ti^{3+}	TiO^{2+}	Fe^{3+} , V^{5+} , U^{6+} , Ce^{4+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Redox
U^{4+}	UO_2^{2+}	Cr^{6+} , Ce^{4+}	Redox
Fe^{2+}	Fe^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^-	Redox
Ag^+	Anod de Ag metalic	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , RS^-	Precipitare
Hg_2^{2+}	Hg	Cl^- , Br^- , I^-	Precipitare
HY^{3-}	$\text{HgNH}_3\text{Y}^{2-}$	Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}	Complexare
I_2 , I_3^-	KI ($\text{pH} < 9$)	H_2O	Titrarea Karl Fischer

Un exemplu simplu este titrarea coulometrică a unui acid. Precursorul este însăși apa, folosită ca solvent, care generează ioni de hidroxil prin reacție catodică pe un electrod de platină:



În acest fel titrantul, HO^- , nu trebuie adăugat sub forma unei soluții de bază tare, ci este produs direct în probă. Pe măsură ce se generează reactivul de titrare, acesta reacționează cu analitul conform reacției:



Electroliza continuă până la consumarea întregii cantități de analit prezente în probă. Punctul final se poate detecta vizual, cu ajutorul unui indicator. O variantă mai perfecționată presupune detectarea punctului final cu ajutorul unei metode instrumentale. Astfel, în cazul titrărilor de acizi sau baze, un electrod de sticlă aflat în contact cu proba va indica punctul final printr-o valoare caracteristică a pH-ului. În Fig. 7.7 se prezintă schema de principiu a unei instalații experimentale pentru titrări coulometrice, în care detectarea punctului final se realizează prin metoda biamperometrică.

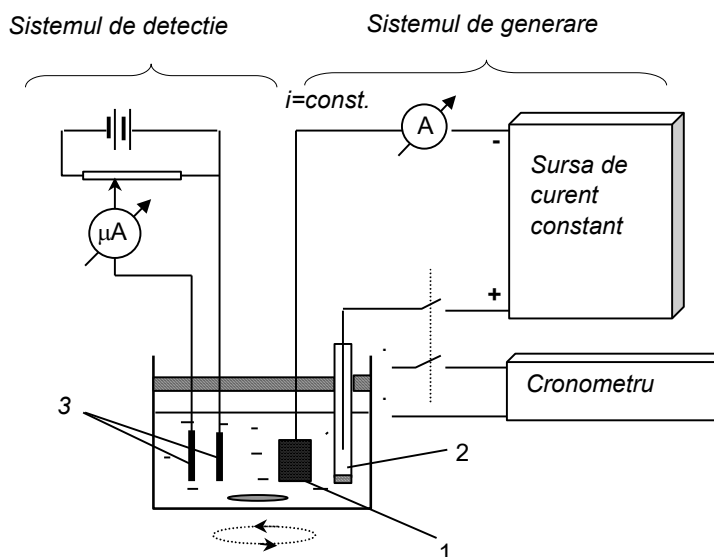


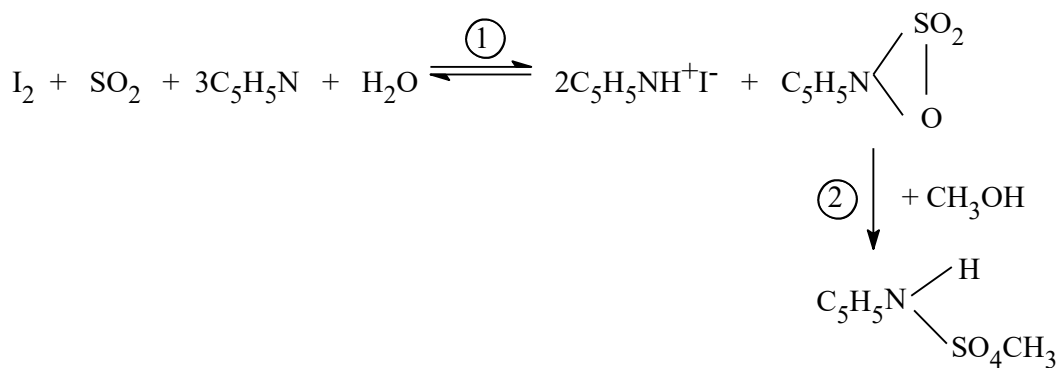
Fig. 7.7: Instalație experimentală pentru titrări coulometrice. (1) Electrod generator. (2) Electrod auxiliar. (3) Electrozi polarizabili identici.

Semnalul analitic este timpul necesar pentru generarea electrolică a reactivului de titrare într-o cantitate echivalentă cantității de analit. Deoarece electroliza se desfășoară la curent constant, legile electrolizei și stoechiometria reacțiilor care au loc permit să se stabilească o corelație între durata electrolizei, τ , și cantitatea de analit prezentă în probă. Astfel, se calculează cantitatea de electricitate consumată în scopul generării reactivului de titrare (relația (7.5)) și se determină cantitatea de reactiv de titrare consumată (relația (7.4)). Pe baza stoechiometriei reacției de titrare se calculează, în final, cantitatea de analit din probă. Pentru exemplul anterior, presupunând că acidul titrat este monoprotic iar M_{acid} este masa molară a acidului, rezultă cantitatea de acid din probă ca fiind:

$$m_{acid} = \frac{i\tau}{F} M_{acid} \quad (7.11)$$

O altă aplicație analitică importantă a titrării coulometrice este generarea reactivului de titrare Karl Fischer²⁷ pentru determinarea apei din compuși anorganici (săruri, oxizi), din compuși organici (metanol, etanol, alcooli inferiori, acizi carboxilici, uleiuri, grăsimi, hidrocarburi) sau dintr-o serie de produși de interes tehnologic (produse alimentare, fracții petroliere, produse farmaceutice, hârtie, materiale textile, materiale de construcție).

Reactivul Karl Fischer clasic este o soluție de iod, bioxid de sulf și piridină (C_5H_5N) în metanol. Reacțiile care au loc sunt prezentate mai jos. Metanolul asigură deplasarea echilibrului (1) spre dreapta și, deci, transformarea completă a apei prezente în probă.



Metoda Karl Fischer a fost dezvoltată în anul 1935 și s-a impus ca metodă de determinare a apei datorită unor caracteristici analitice deosebite, cum ar fi rapiditate, exactitate și aplicabilitate pentru o largă varietate de probe. Metoda solicită, însă, o deosebită atenție pentru a preveni contaminarea reactivilor și a ustensilelor cu urme de apă provenite din mediul ambiant. Din acest motiv, este necesară standardizarea frecventă a reactivului de titrare. Problemele legate de standardizarea și păstrarea reactivului de titrare au fost soluționate prin elaborarea unei metode coulometrice de generare a reactivului de titrare, I_2 , pornind de la o soluție de iodură de potasiu.

O altă problemă legată de buna desfășurare a titrării este legată de metoda de indicare a punctului de echivalență. Astfel, una dintre metodele de indicare a punctului de echivalență este metoda fotometrică, care se bazează pe faptul că, după punctul de echivalență, soluția își schimbă culoarea de la galben-pal la brun, datorită excesului de iod. Metoda se poate aplica însă numai pentru probele clare, fără culoare sau slab colorate.

O altă metodă este cea biamperometrică, “dead-stop end-point”, al cărei principiu s-a prezentat în Secțiunea 6.5.3.2. Sistemul de detecție a punctului final constă din doi electrozi de platină identici, între care se aplică o diferență de potențial de circa 100 mV. Cuplul redox I_2/I^- nu există în soluție până la echivalență și, deci, curentul în celulă este nul. După echivalență, iodul generat

²⁷ E. Scholz, *Karl Fischer Titration*, Springer, Berlin, 1984.

coulometric nu mai suferă o transformare chimică și, ca urmare, are loc depolarizarea electrozilor. Curentul înregistrat va fi proporțional cu cantitatea de iod generată în exces. Această ultimă metodă este cea mai exactă și, în plus, se poate aplica și la probe cu suspensii sau colorate, inadecvate pentru determinare fotometrică.

Componentele reactivului Karl Fischer clasic sunt foarte toxice, ceea ce a determinat substituirea piridinei cu imidazol și a metanolului cu etanol. Acesta din urmă ridică unele probleme prin faptul că, în acest caz, reacția de titrare este foarte lentă iar conductivitatea electrică este prea mică față de cerințele metodei coulometrice. Aceste inconveniente se elimină prin adăosul unor acceleratori de reacție și prin ajustarea corespunzătoare a conductivității.

7.3.3. Alte aplicații analitice ale electrolizei

Metoda electrogravimetrică este o metodă de analiză directă absolută care permite determinarea unui ion metalic dintr-un amestec prin depunerea sa electrolitică pe suprafața unui electrod inert (de exemplu, o sită de platină) conform reacției:



Cantitatea de analit din probă se determină prin cântărire, ca diferența dintre masa electrodului la sfârșitul depunerii electrolitice și masa inițială a acestuia. Metoda electrogravimetrică este ușor de aplicat și prezintă performanțe analitice similare cu cele ale metodei gravimetrice, fiind extrem de precisă.

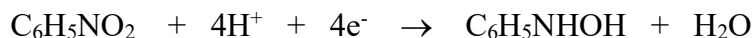
Determinările electrogravimetrice se pot realiza fie în regim potențiostatic, fie în regim amperostatic.

Electroliza se poate utiliza, de asemenea, pentru separarea unui ion dintr-o soluție sau pentru a elimina matricea, atunci când aceasta constă din ioni metalici.

Probleme

1. Să se calculeze timpul necesar pentru a transforma 0,500 g Co(II), prin electroliză la curent constant ($i = 0,961\text{ A}$) în: (a) cobalt elementar, depus la suprafața catodului. (b) Co_3O_4 depus la anod.
-

2. O probă organică ($m = 210\text{ mg}$) conținând nitrobenzen s-a dizolvat în 100 ml CH_3OH și a fost supusă electrolizei la potențial constant ($\varepsilon = -0,93\text{ V vs ECS}$) pe un electrod de mercur. În aceste condiții, nitrobenzenul se reduce la fenilhidroxilamină conform reacției:



Reducerea completă a nitrobenzenului s-a realizat în 30 minute, cu un consum de electricitate de 26,74 C. Să se calculeze concentrația procentuală a nitrobenzenului din probă.

3. Să se calculeze timpul necesar pentru a depune 0,5000 g de : (a) Tl(III), sub formă de taliu metalic pe suprafața unui catod; (b) Tl(I), sub formă de Tl_2O_3 pe suprafața unui anod; (c) Tl(I), sub formă de taliu metalic pe suprafața catodului. Se cunoaște intensitatea curentului aplicat în timpul electrolizei, $i = 1,20\text{ A}$.
-

4. O probă cântărind 0,1309 g și care conține numai CHCl_3 și CH_2Cl_2 s-a dizolvat în metanol și s-a supus electrolizei într-o celulă cu catod de mercur. Potențialul catodului s-a menținut la valoarea constantă de $-1,8\text{ V vs ECS}$. Ambii compuși se transformă prin electroliză în metan. Să se calculeze conținutul procentual al constituenților probei dacă în transformarea lor cantitativă s-au consumat 613,97 C.
-

5. O probă de 0,1516 g acid organic de puritate analitică a fost neutralizată complet prin titrare cu ionul hidroxil produs prin electroliză la curent constant (0,401 A) într-un interval de timp de 5 min și 24 s. Să se calculeze echivalentul electrochimic al acidului.
-

Bibliografie

1. E. Bishop, *Coulometric Analysis*, în C. L. Wilson, D. W. Wilson (coord.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. IID, Elsevier, Amsterdam, 1975.
2. G. W. C. Milner, G. Phillips, *Coulometry in Analytical Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1967.
3. K. Abresch, I. Claasen, *Coulometric Analysis*, Chapman and Hall, London, 1965.
4. J. Lindsey, *Electrodeposition*, în C. L. Wilson, D. W. Wilson (coord.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1964, vol. IIA, p. 7 - 173.

CAPITOLUL 8

METODE DE SEPARARE ȘI ANALIZĂ BAZATE PE MIGRAREA ÎN CÂMP ELECTRIC

8.1. Principii generale

O problemă esențială în chimia analitică este separarea componentelor probei în vederea evitării interferențelor mutuale. În aceste sens, metodele cromatografice reprezintă clasa de metode de separare cu cele mai numeroase aplicații. În metodele cromatografice, proba (în stare lichidă sau gazoasă) este antrenată de un fluid purtător de-a lungul unei coloane (tub) conținând faza staționară (lichidă sau solidă). Componentii probei interacționează reversibil cu faza staționară, formând temporar legături de tip necovalent. În acest fel, faza staționară exercită un efect retardant asupra solutului. Efectul retardant este cu atât mai accentuat cu cât legătura solut - fază staționară este mai puternică. Ca urmare, pe măsură ce proba se deplasează de-a lungul coloanei cromatografice, se produce separarea componentelor, care se grupează în zone distincte. Fiecare zonă se deplasează cu o viteză specifică, determinată de afinitatea componentului respectiv față de faza staționară. La ieșirea din coloană, fiecare component este detectat cu ajutorul unui detector nespecific. Timpul necesar unui component pentru a traversa coloana (denumit timp de retenție) permite identificarea acestuia, pe când intensitatea semnalului generat de detector se utilizează pentru determinarea concentrațiilor, pe baza unor grafice de etalonare.

O clasă distinctă de metode de separare se bazează pe migrarea particulelor încărcate electric, sub influența unui câmp electric. Separarea se produce ca o consecință a faptului că viteza de deplasare a particulei încărcate depinde de sarcină și dimensiunea geometrică. Metoda de separare respectivă se numește **electroforeză** și a debutat în mod spectaculos în 1937 prin lucrările lui A. Tiselius privind separarea proteinelor din serul sanguin.

Separarea electroforetică se poate aplica în egală măsură ionilor simpli sau particulelor coloidale, această ultimă categorie incluzând macromolecule de origine biologică²⁸.

²⁸ E. Jercan, *Electroforeza*, Editura Tehnică, București, 1983.

Inițial s-a recurs la separarea electroforetică în soluție liberă. În acest caz, migrarea este perturbată de convecția spontană, provocată de mici diferențe de temperatură și densitate. De aceea, electroforeza se realizează în condiții optime dacă soluția este impregnată într-un gel (agaroză sau poliacrilamidă) sau într-un material poros (hârtie specială). Un caz limită este reprezentat de electroforeza în tub capilar cu diametrul interior sub 0,1 mm. **Electroforeza pe capilară (EC)** reprezintă cea mai recentă versiune a metodei de separare electroforetice, fiind dezvoltată după 1980. Această metodă prezintă avantaje substanțiale în comparație cu versiunile clasice. De aceea, acest capitol se referă în mod preponderent la electroforeza pe capilară. Parametrii geometrici ai sistemelor de separare în EC și electroforeza pe gel sunt prezentați în Fig. 8.1.

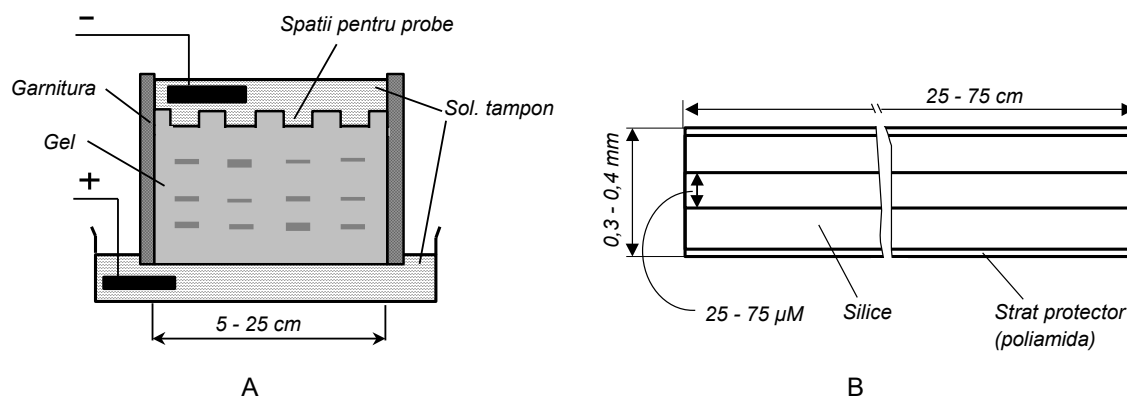
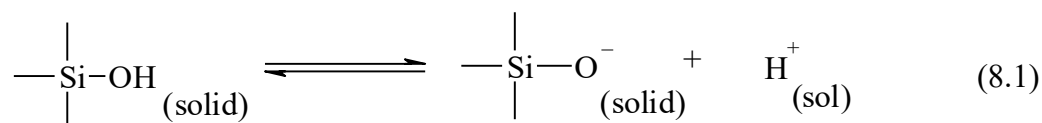


Fig. 8.1: Caracteristici geometrice ale sistemelor de separare prin electroforeză pe gel (A) și electroforeza pe capilară (B).

8.2. Structura electrică a interfeței solid-electrolit

Capilara utilizată în EC se confecționează dintr-un material dielectric, care poate dezvolta o sarcină electrică superficială prin adsorbție de ioni (Teflon) sau prin ionizarea unor grupări specifice. Al doilea caz este ilustrat de sticla de cuarț (silice amorfă), utilizată în mod preponderent în EC. Materialele bazate pe oxid de siliciu conțin la suprafață grupări silanol, care, în contact cu o soluție apoasă, disociază astfel:



Gradul de disociere și, implicit, sarcina negativă superficială, depind de pH, ceea ce determină importanța deosebită a acestui parametru. În cazul silicei, ionizarea începe la $\text{pH} > 4$ și este completă la pH în jur de 8.

Așa cum se arată în Fig. 8.2 (A), apariția unor sarcini electrice fixe la suprafața fazei solide determină acumularea unor ioni de semn contrar în stratul adiacent de soluție. Se formează astfel un strat dublu-electric, asemănător celui de la interfața electrod metalic-soluție (Fig. 3.4). În stratul de soluție se disting două substraturi, deosebite prin gradul de mobilitate al ionilor. Ionii din stratul compact, aflați în contact direct cu suprafața solidă, sunt imobili, datorită atracției electrostatice puternice. Acești ioni nu compensează în întregime sarcina electrică opusă a suprafeței solide. De aceea, un exces de ioni pozitivi există și la distanțe mai mari, sarcina pozitivă în acest strat (numit strat difuz) scăzând asimptotic spre zero. Limita extremă a acestui strat nu poate fi definită precis, iar cationii din zona respectivă prezintă un anumit grad de mobilitate, datorită atracției mai slabe exercitate de suprafața încărcată negativ.

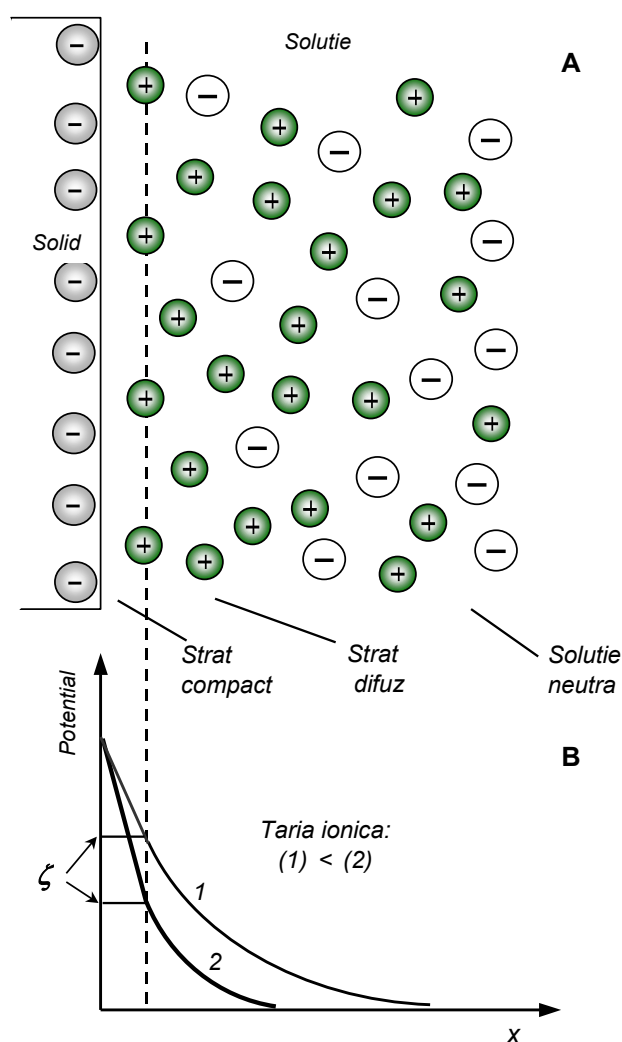


Fig. 8.2: (A) Structura stratului dublu-electric de la interfața solid-electrolit. (B) Variația potențialului electric în funcție de distanță.

Deși sarcinile electrice la interfață sunt distribuite neuniform, atracția electrostatică face ca sistemul să fie neutru din punct de vedere electric, condiție exprimată astfel:

$$q_s = q_c + q_d \quad (8.2)$$

unde q reprezintă sarcina superficială (în C/cm²) iar indicii s , c și d se referă, respectiv, la faza solidă, stratul compact și stratul difuz.

Fig. 8.2 (B) indică variația potențialului electric în funcție de distanță (x). Cu cât densitatea sarcinilor electrice într-un anumit punct este mai mare, cu atât mai mare va fi potențialul în punctul considerat. Deosebit de important este potențialul zeta (ζ), definit la limita dintre stratul difuz și stratul compact. Cantitatea de electricitate din stratul difuz este proporțională cu potențialul zeta.

Distribuția ionilor între cele două substraturi din faza lichidă depinde de tăria ionică a soluției (definită prin ecuația (3.11)). Astfel, creșterea concentrației sau sarcinii cationilor din soluție mărește probabilitatea ca aceștia să traverseze zona repulsivă a stratului difuz, crescând astfel termenul q_c din ecuația (8.2). Deoarece q_s rămâne constant, se va produce concomitent o micșorare a termenului q_d . Ca urmare, atât potențialul zeta, cât și grosimea stratului difuz scad cu creșterea tăriei ionice a soluției (Fig. 8.2 (B), curbele 1 și 2).

8.3. Curgerea electroosmotică

Dacă se aplică un câmp electric orientat paralel cu interfața solid-soluție (Fig. 8.3 (A)), cationii excedentari din stratul difuz se vor deplasa spre polul negativ, antrenând în mișcare lichidul adiacent. Mișcarea se propagă prin fricțiune până la distanțe relativ mari, iar în cazul unui tub capilar, întreaga coloană de lichid va fi pusă în mișcare. Acest fenomen se numește **curgere electroosmotică** sau electroosmoză.

Electroosmoza joacă un rol deosebit de important în ansamblul fenomenelor care formează baza separării prin electroforeză pe capilară și necesită o analiză atentă.

Este evident că viteza de curgere crește cu intensitatea câmpului electric E , definită astfel:

$$E = \frac{U}{l} \quad (8.3)$$

unde U este tensiunea electrică aplicată între capetele capilarei iar l este lungimea acesteia.

De asemenea, forța care antrenează lichidul în mișcare crește cu cantitatea de electricitate din stratul difuz, exprimată prin valoarea potențialului zeta.

Pe de altă parte, viteza de curgere este limitată de forțele de frecare între straturile de lichid adiacente. Forța de frecare este dependentă de vâscozitatea lichidului, η .

Influența acestor parametri asupra **vitezei de curgere electroosmotică** (v_{EO}) se exprimă prin următoarea relație:

$$v_{EO} = \varepsilon_{diel} \frac{\zeta}{\eta} \cdot \frac{U}{l} \quad (8.4)$$

unde ε_{diel} reprezintă constanta dielectrică a lichidului. O mărime independentă de parametrii fizici U și l este **mobilitatea electroosmotică**, u_{EO} , definită ca fiind viteza electroosmotică în cazul particular al unui câmp electric cu intensitatea de 1 V/cm:

$$u_{EO} = \varepsilon_{diel} \frac{\zeta}{\eta} \quad (8.5)$$

Ținând cont de factorii care determină structura electrică a interfeței solid-electrolit, rezultă că mobilitatea electroosmotică depinde de pH, care determină sarcina superficială totală, conform reacției (8.1). Totodată, prin acțiunea ei asupra potențialului zeta, creșterea tăriei ionice determină scăderea mobilității.

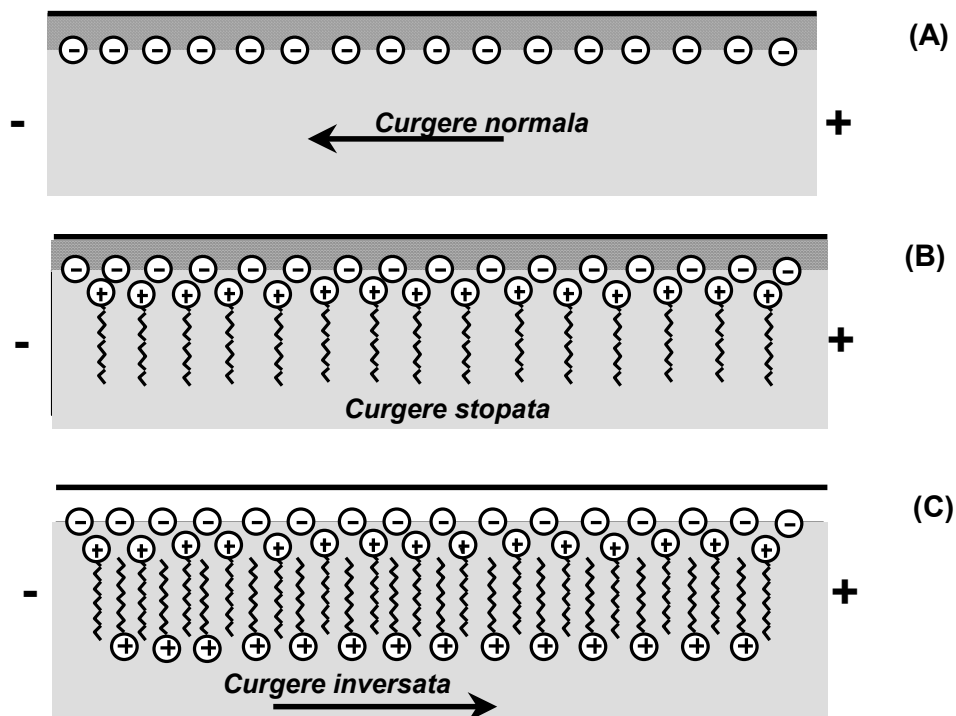


Fig. 8.3: Efectul surfactanților asupra curgerii electroosmotice. (A) Curgerea în absența unui surfactant. (B) Curgerea stopată, în absența mobilității electroosmotice. (C) Curgerea inversată, în exces de surfactant.

Mobilitatea electroosmotică poate fi influențată, de asemenea, prin adaosuri de surfactanți. Astfel de compuși au molecula formată dintr-un fragment alifatic lung ($n > 10$), terminat cu o grupă polară sau ionică (de exemplu amoniu cuaternar). În contact cu capilara, un surfactant cationic se va orienta cu capătul

pozitiv spre suprafață, neutralizând parțial sau total sarcina electrică a acesteia. Se poate determina astfel diminuarea mobilității electroosmotice, până la încetarea completă a curgerii (Fig. 8.3 (B)). Un exces de surfactant suficient de mare duce la formarea unei structuri interfaciale bistratificate (Fig. 8.3 (C)), ceea ce are drept consecință inversarea sensului de curgere.

Este interesant să se compare curgerea electroosmotică cu curgerea obișnuită, datorată unei diferențe de presiune. În cel de-al doilea caz (caracteristic metodelor cromatografice), frecarea lichidului cu pereții conductei face ca viteza de curgere să varieze radial, după un profil parabolic (Fig. 8.4 (A)). În cazul curgerii electroosmotice, forța care produce mișcarea lichidului se dezvoltă la interfață și scade spre axul conductei, ceea ce determină un profil de curgere aplatizat (Fig. 8.4 (B)). Această caracteristică împiedică dispersarea probei pe parcursul curgerii, făcând ca separarea electroforetică să aibă, în general, o rezoluție superioară separării cromatografice.

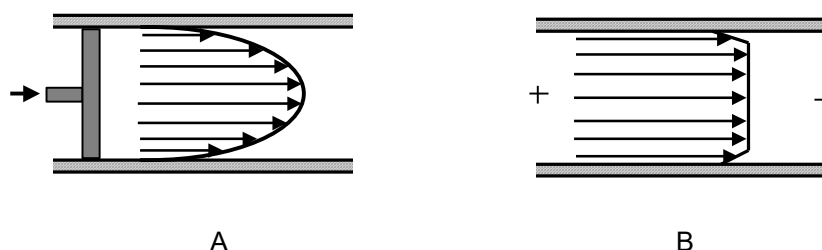


Fig. 8.4: (A) Profilul de curgere laminară a fluidului sub acțiunea unei diferențe de presiune. (B) Profilul de curgere în cazul curgerii electroosmotice.

8.4. Electroforeza

Electroforeza este denumirea atribuită fenomenului de deplasare a particulelor coloidale sub influența unui câmp electric. Deplasarea este condiționată de existența unei sarcini electrice proprii a particulei coloidale. Spre deosebire de ioni simpli, a căror sarcină electrică nu depășește câteva unități elementare, particulele coloidale pot căpăta o sarcină electrică foarte mare. Originea sarcinii electrice depinde de natura coloidului și se poate datora unor procese de ionizare (cazul proteinelor) sau adsorbției de ioni pe suprafața particulei (în cazul coloizilor de tipul solid amorf sau cristalin). Indiferent de originea sarcinii electrice, aceasta conduce la formarea unui strat dublu-electric de tipul celui reprezentat în Fig. 8.2. Sub influența unui câmp electric, ioni din stratul difuz se vor deplasa spre polul de semn contrar, pe când particula, împreună cu stratul compact, se vor deplasa în direcție opusă. Sarcina efectivă a particulei, $(q_s - q_c)$ va fi egală, în valoare absolută, cu sarcina electrică din stratul difuz, q_d , aceasta determinând viteza de deplasare a particulei sub

influența unui câmp electric. Situația este, prin urmare, analogă cu cea din cazul electroosmozei, cu excepția faptului că particula solidă se va afla în mișcare, pe când soluția rămâne imobilă.

Viteza de deplasare electroforetică, v_{EF} , este dată de o relație analogă cu relația (8.4), la care se adaugă un factor de corecție, γ , dependent de forma și dimensiunea particulei (ecuația (8.6)). În mod analog cu ecuația (8.5) se definește **mobilitatea electroforetică**, u_{EF} , prin relația (8.7):

$$v_{EF} = \gamma \epsilon_{diel} \frac{\zeta}{\eta} \cdot \frac{U}{l} \quad (8.6)$$

$$u_{EF} = \gamma \epsilon_{diel} \frac{\zeta}{\eta} \quad (8.7)$$

Se observă că, spre deosebire de ionii simpli, a căror mobilitate depinde de sarcina totală, mobilitatea particulelor coloidale depinde de sarcina electrică localizată în stratul difuz și exprimată prin potențialul zeta. Acest parametru poate fi modificat prin ajustarea unor parametri experimentali (pH, compoziție ionică, proprietățile solventului, adaos de surfactanți) în scopul optimizării procesului de separare prin electroforeză.

Electroosmoza și electroforeza fac parte din clasa **fenomenelor electrocinetice**, cunoscute și sub denumirea de fenomene electro-hidrodinamice.

8.5. Separarea prin electroforeză în tub capilar

Schema unei instalații experimentale pentru electroforeză în tub capilar este prezentată în Fig. 8.5. Tubul capilar (1), umplut cu o soluție-tampon, are capetele introduse în rezervoarele 2 și 2', care conțin aceeași soluție. Electrozii metalici (3, 3'), conectați la o sursă de tensiune (4), servesc pentru aplicarea unui câmp electric cu intensitate mare (peste 100 V/cm). Datorită acestuia, are loc curgerea electroosmotică, orientată de la 2 spre 2', în cazul unei capilare cu sarcina superficială negativă.

Pentru a se introduce proba în capilară, se substituie pentru câteva momente rezervorul 2 cu containerul 5, ceea ce asigură aspirarea prin curgere electroosmotică a unei mici cantități de soluție (1 - 50 nl).

În continuare, se readuce rezervorul 2 în poziția inițială și se continuă aplicarea tensiunii între electrozi. Soluția tampon (fluid purtător) va antrena în mișcare proba, sub forma unui "piston" de lichid cu lungime de circa 1 - 10 mm.

Viteza aparentă a fiecărui solut (v_a) rezultă din însumarea algebrică a vitezei proprii de migrare a solutului (v), cu viteza de curgere electroosmotică (v_{EO}):

$$v_a = v + v_{EO} \quad (8.8)$$

Viteza proprie, v , este dată de relația (4.6) pentru ioni simpli și, respectiv, relația (8.6) pentru particule coloidale. Ținând seama de aceasta, viteza aparentă se va exprima prin relația (8.9), care pune în evidență mobilitatea aparentă a solutului, u_a , definită prin relația (8.10):

$$v_a = (u_{EF} + u_{EO}) \cdot \frac{U}{l} \quad (8.9)$$

$$u_a = u_{EF} + u_{EO} \quad (8.10)$$

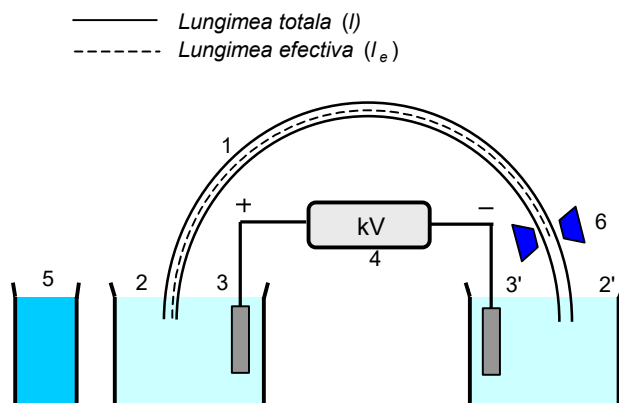


Fig. 8.5: Schema instalației experimentale pentru electroforeză în tub capilar: (1) tub capilar termostatat; (2), (2') rezervoare cu soluție tampon; (3), (3') electrozi metalici; (4) sursă de tensiune înaltă; (5) proba; (6) detector.

În Fig. 8.6 se arată compunerea vitezelor în funcție de sarcina solutului. Pentru specii neutre, $v_a = v_{EO}$, ceea ce face imposibilă separarea lor. În cazul speciilor încărcate electric, deplasarea se face cu viteze diferențiate, determinate de sarcină și dimensiunea geometrică. Rezultă că, pe măsură ce se deplasează de-a lungul capilarei, proba se scindează într-o serie de zone distincte. Fiecare zonă conține un anumit solut, exceptând componenții neutri, care formează o zonă comună (Fig. 8.6). Datorită dispunerii pe zone a componenților probei, această variantă a electroforezei pe capilară poartă denumirea de **electroforeză zonală**.

Odată realizată separarea, determinarea componenților se poate efectua fără restricții privind selectivitatea detectorului. Pe măsură ce zonele trec succesiv prin dreptul detectorului, semnalul generat de acesta (y) va înregistra valori maxime, evidente pe graficul $y - t$ (Fig. 8.7).

Dacă pentru o specie anionică este valabilă relația: $|v| > v_{EO}$, atunci migrarea acesteia se face în sens opus direcției de curgere, iar specia respectivă nu poate fi determinată.

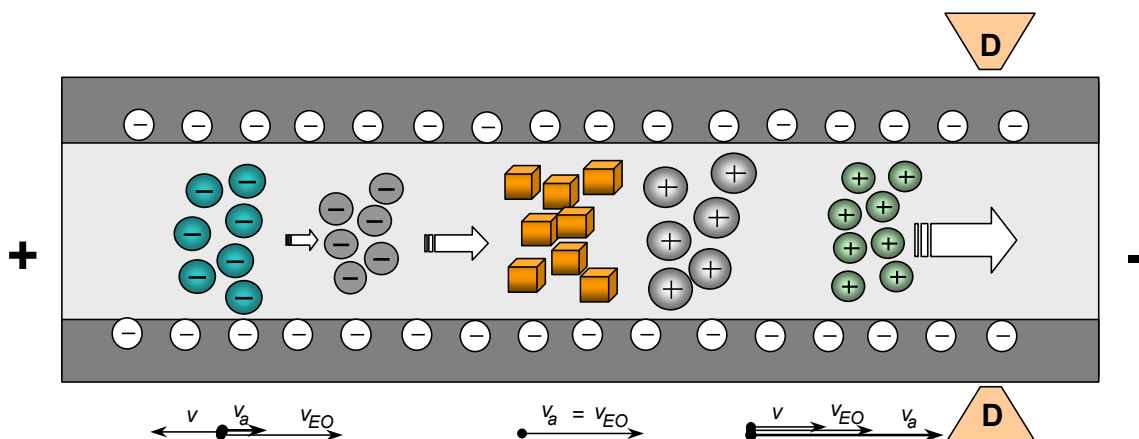


Fig. 8.6: Deplasarea substanțelor dizolvate în tubul capilar, sub influența câmpului electric.

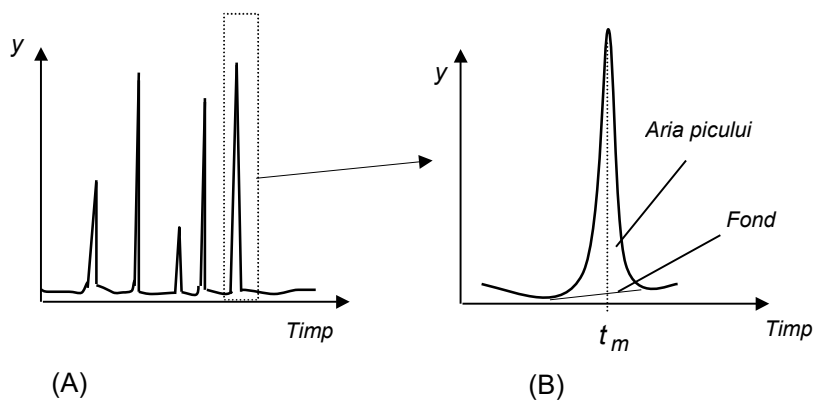


Fig. 8.7: Prezentarea datelor în electroforeza în tub capilar. (A) Curba semnal funcție de timp (electroferograma). (B) Parametrii analitici caracteristici: timpul de migrare, t_m , și aria picului.

Fiecare zonă este caracterizată prin **timpul de migrare** (t_m), definit ca fiind timpul scurs de la introducerea probei în capilară până la sosirea zonei respective în dreptul detectorului.

În acest interval de timp, solutul respectiv a parcurs distanța l_e (Fig. 8.5) cu o viteză conformă relației (8.9). Rezultă că:

$$t_m = \frac{l_e}{v_a} = \frac{l \cdot l_e}{U \cdot (u_{EF} + u_{EO})} \quad (8.11)$$

Timpul de migrare permite identificarea componentilor probei prin comparație cu soluții standard (Fig. 8.8).

Pentru a se determina concentrația, se utilizează aria picului, așa cum se indică în Fig. 8.7 (B), făcându-se totodată corecția pentru semnalul de fond. Concentrația analitului se determină cu ajutorul unui grafic de etalonare, folosind date experimentale pentru o serie de soluții-etalon.

În versiunea EC prezentată anterior, separarea se realizează exclusiv pe baza diferențelor de mobilitate. Un factor de selectivitate suplimentar se creează dacă tubul capilar se umple cu un gel. Acesta poate fi constituit dintr-o rețea dezordonată de macromolecule legate prin legături de hidrogen (agaroză) sau prin punți covalente (bis-poliacrilamidă). În unele situații se preferă un sistem format din macromolecule libere (poliacrilamidă sau metilceluloză). Un astfel de sistem conține interstiții de dimensiuni moleculare, care exercită un efect de sitare (sau cernere) asupra componentelor probei. Deplasarea componentelor probei va fi încetinită de aceste interstiții. Efectul de frânare este cu atât mai accentuat cu cât dimensiunea particulei de analit este mai mare. Intervenția parametrului dimensional, alături de mobilitatea electroforetică, mărește în mod considerabil rezoluția separării. Mărimea și densitatea interstițiilor depinde de compoziția chimică și de modul de preparare a gelului, ceea ce permite optimizarea condițiilor de separare.

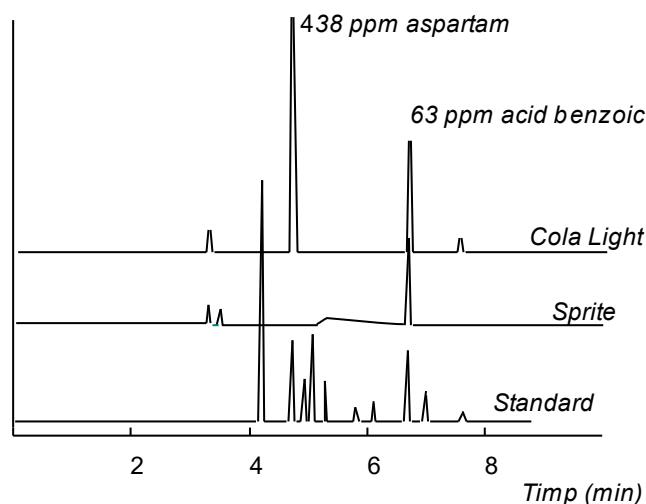
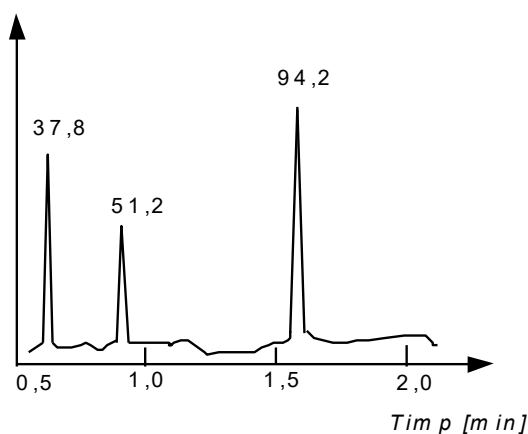


Fig. 8.8: Determinarea unor aditivi în băuturile răcoritoare prin electroforeză pe capilară. Fluid purtător: sistem tampon borat 20 mM, pH 9,4. Lungimea efectivă a capilarei, 56 cm. Lungimea tubului capilar, 64,5 cm. Diametrul interior al capilarei, 50 μ m. Introducerea probei: procedeul hidrodinamic, 50 mbar·s. Temperatura, 25°C. Tensiunea, 30 kV. Detecție spectrofotometrică la 192 nm. *Adaptat cu permisiune după R. Schuster, A. Gratzfeld-Hüsgen, Hewlett-Packard Application Note No. 5963-1122E (Copyright ©1994 Hewlett-Packard Co.).*

Exemplu de calcul: determinarea mobilității electroforetice cu ajutorul datelor experimentale din figura de mai jos. Parametrii experimentali sunt: tensiunea aplicată, $U = 20 \text{ kV}$; lungimea coloanei, $l = 60 \text{ cm}$; lungimea efectivă, $l_e = 50 \text{ cm}$. Calculul mobilității aparente, u_a , s-a efectuat cu ajutorul ecuației (8.11) iar mărimea u_{EF} s-a calculat cu relația (8.10), unde u_{EO} este egal cu valoarea mărimii u_a pentru solutul neutru. Se remarcă valoarea negativă a mobilității electroforetice în cazul solutului cu sarcină ionică negativă. Semnul minus arată că migrarea electroforetică este dirijată în sens opus față de migrarea electroosmotică.



Date experimentale și valori calculate ale mobilității electroforetice

Sarcina solutului	Timpul de migrare [s]	$u_a [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	$u_{EF} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$
Pozitiva	37,8	$3,97 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$
Zero	51,2	$2,93 \cdot 10^{-3}$	0
Negativa	94,2	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$-1,34 \cdot 10^{-3}$

8.6. Cromatografia electrocinetică micelară (CEM)

Electroforeza zonală nu poate realiza separarea componentelor neutre ale probei, aplicațiile acestei metode fiind limitate la specii încărcate electric. Această restricție se elimină dacă sistemul tampon purtător conține un surfactant în concentrație suficient de mare pentru a forma asociații micelare (miceli). Un exemplu tipic în acest sens este anionul dodecil sulfoniu ($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{-SO}_3^-$), disponibil ca sare de sodiu (dodecil sulfat de sodiu, SDS). La concentrații superioare unei anumite limite (numită concentrație critică de micelizare), astfel

de compuși formează agregate moleculare, în care fragmentele alifatiche hidrofobe se asociază prin legături slabe, de tipul van der Waals, expunând spre exterior gruparea ionică hidrofilă. Rezultă astfel o particulă ionică, care este denumită micel. Miceliile sunt stabile în mediu apos și pot lega reversibil alți componenți ai soluției, prin interacțiuni hidrofobe sau electrostatice. Astfel, un solut având în moleculă fragmente hidrofobe se poate atașa prin forțe van der Waals la zona centrală, hidrofobă, a unui micel. Acest proces este analog procesului de distribuție a unui solut între doi solvenți nemiscibili.

În cursul separării electroforetice, miceliile se deplasează cu o viteză proprie, v_M , dependentă de sarcina și dimensiunea lor. În aceste condiții un solut oarecare va oscila între două stări: moleculă liberă (cu viteza de deplasare v_{EO}) sau moleculă atașată la un miceliu (cu viteza de deplasare v_M). În cazul SDS, datorită sarcinii negative a miceliilor, viteza acestora este mai mică decât viteza de curgere electroosmotică. În felul acesta, miceliile exercită un efect de frânare, acționând ca agent retardant. Cu cât un solut este legat mai puternic de micelii, cu atât timpul mediu petrecut de acesta în asociație cu miceliile este mai mare (legătura putându-se rupe și reface de nenumărate ori pe parcursul separării). Rezultă că efectul de retardare este cu atât mai puternic cu cât crește stabilitatea asociației solut-micel. Ca urmare, timpul de migrare pentru un anumit solut va fi cuprins între timpul de migrare al miceliilor (limita maximă) și timpul necesar pentru transportul speciilor neutre în absența miceliilor (limita minimă, Fig. 8.9). Acesta din urmă este determinat exclusiv de viteza de curgere electroosmotică.

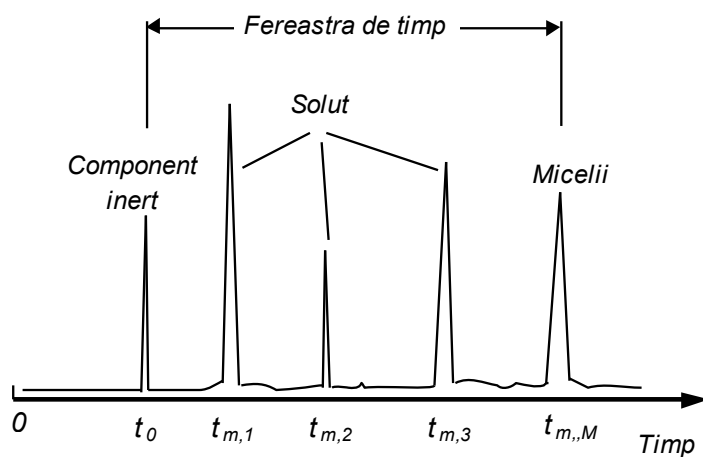


Fig. 8.9: Parametrii separării prin cromatografie electrocinetică micelară.

Această metodă se aseamănă cu cromatografia prin faptul că solutul, antrenat în mișcare de un fluid purtător, suferă un efect de frânare prin interacțiuni cu un agent retardant. În cazul cromatografiei, agentul retardant (denumit fază staționară) este imobilizat pe suprafața coloanei cromatografice sau pe microparticule solide, care constituie umplutura coloanei.

Dimpotrivă, în cazul CEM, agentul retardant este el însuși un solut, care se deplasează cu o viteză caracteristică. Ca urmare, modificarea proprietăților agentului retardant se poate realiza cu ușurință, ceea ce conferă metodei un grad de flexibilitate foarte mare. La aceasta se adaugă rezoluția net superioară celei caracteristice pentru metodele cromatografice.

Un exemplu de aplicare a CEM este prezentat în Fig. 8.10.

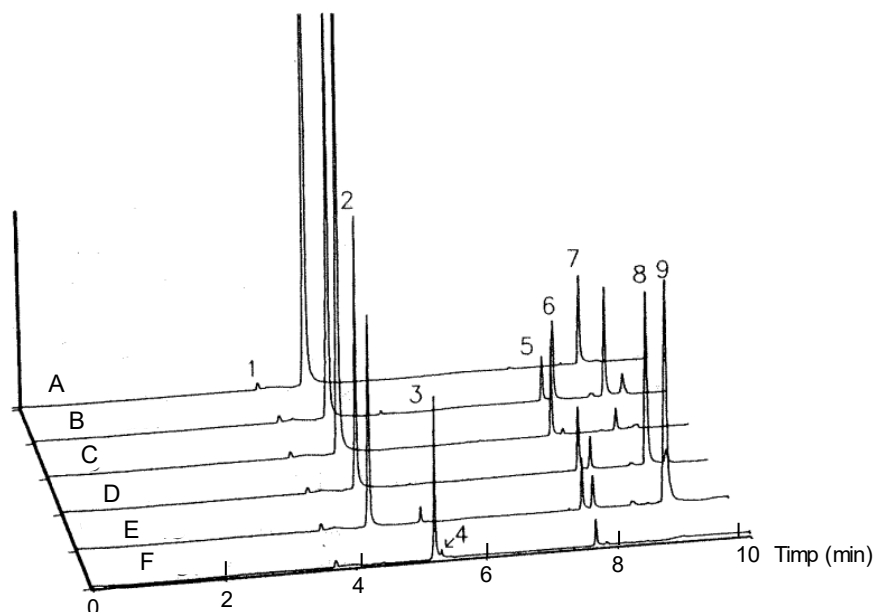


Fig. 8.10: Separarea și identificarea componentelor unor amestecuri de explozivi (A - F) prin CEM. Componente: 1) etanol; 2) nitroglicerina; 3) 2,4-dinitrotoluen; 4) 2,6-dinitrotoluen; 5) difenilamina; 6) N-nitrozodifenilamina; 7) 2-nitrodifenilamina; 8) etilcentralit; 9) dibutilftalat. Condiții experimentale: capilară de silice cu diametrul interior de 100 μ m și lungimea efectivă de 62 cm; sistem tampon borat (2,5 mM) + dodecilsulfat de sodiu (25 mM); tensiune electroforetică, 20 kV; injectare electroforetică la 5 kV, timp de 2 s. Detecție prin absorbția radiației la lungimea de undă de 200 nm. *Adaptat cu permisiune după D. M. Northrop, D. E. Martire, W. A. MacCrehan, Anal. Chem., 63 (1991) 1038 (Copyright ©1991 American Chemical Society).*

8.7. Aspecte experimentale

Principalele componente ale instalației experimentale sunt prezentate în Fig. 8.5. În cele ce urmează vor fi date câteva detalii privind două etape importante: detecția și introducerea probelor în capilară.

8.7.1. Detecția

Metoda de detecție cu cele mai numeroase aplicații se bazează pe **absorbția luminii în domeniul ultraviolet-vizibil** (200 - 800 nm). În acest scop, un fascicul de lumină cu intensitatea P_0 și lungimea de undă adecvată, este trimis prin coloana de lichid (Fig. 8.11 (A)). Radiația este parțial absorbită de analit, într-o proporție dependentă de concentrația acestuia. Intensitatea fascicului emergent (P) se măsoară cu ajutorul unei fotodiode, iar semnalul analitic propriu-zis este absorbanta, A , definită astfel:

$$A = \log \frac{P_0}{P}$$

Absorbanța este direct proporțională cu concentrația speciei absorbante (legea Lambert-Beer).

Dacă analitul nu are proprietăți absorbante, se poate recurge la detecția indirectă, cu ajutorul unei substanțe absorbante ionice, adăugate în fluidul purtător. Prezența analitului în zona de detecție este indicată de o scădere a absorbanței.

Detecția bazată pe fluorescență (Fig. 8.11 (B)) se realizează prin dirijarea unui fascicul de lumină spre zona de detecție. Moleculele analitului absorb energie radiativă și trec într-o stare excitată. Ulterior, o parte din energia de excitație se transferă mediului iar restul se emite sub formă de radiație cu lungimea de undă mai mare decât cea a radiației incidente. Intensitatea radiației emise prin fluorescență constituie semnalul analitic. Această metodă necesită, de obicei, derivatizarea componentelor probei.

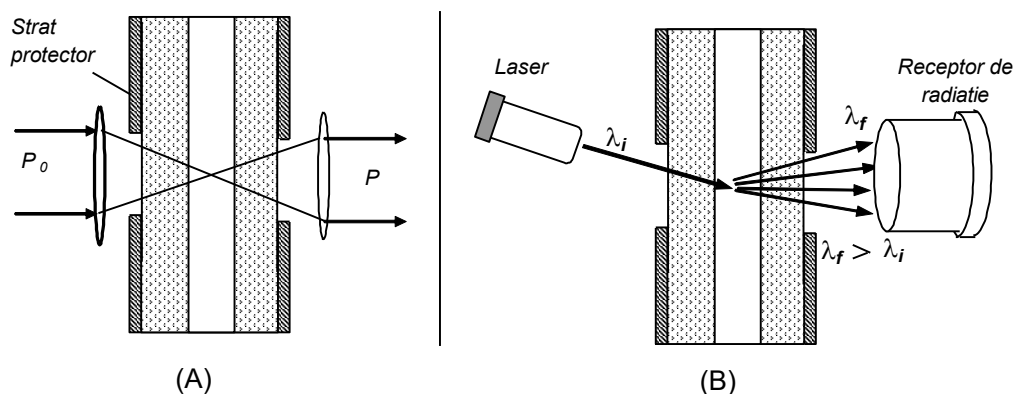


Fig. 8.11: Sisteme de detecție bazate pe absorbția radiației în domeniul ultraviolet-vizibil (A) sau pe fluorescență (B).

Detecția compușilor ionici se poate realiza prin **metoda conductometrică**. Fig. 8.12 (A) prezintă un detector conductometric cu cuplaj capacitiv (Secțiunea 4.3), care constă din doi electrozi tubulari plasați în jurul tubului capilar. Distanța

dintre electrozi este de câțiva mm și definește volumul de detecție. Detectorul conductometric de tip capacitiv se operează la o frecvență mare, pentru a se obține un semnal ușor măsurabil. Detecția conductometrică se realizează în condiții optime atunci când există diferențe mari între mobilitatea analitului și cea a ionilor care compun sistemul-tampon.

Metodele anterioare realizează detecția direct, pe tubul capilar. Există, în plus, o serie de metode în care detecția se efectuează după ieșirea fluidului din capilară. Din această categorie fac parte metoda de detecție amperometrică, cea potențimetrică și spectrometria de masă. Evident, în acest caz, lungimea efectivă este egală cu lungimea tubului capilar.

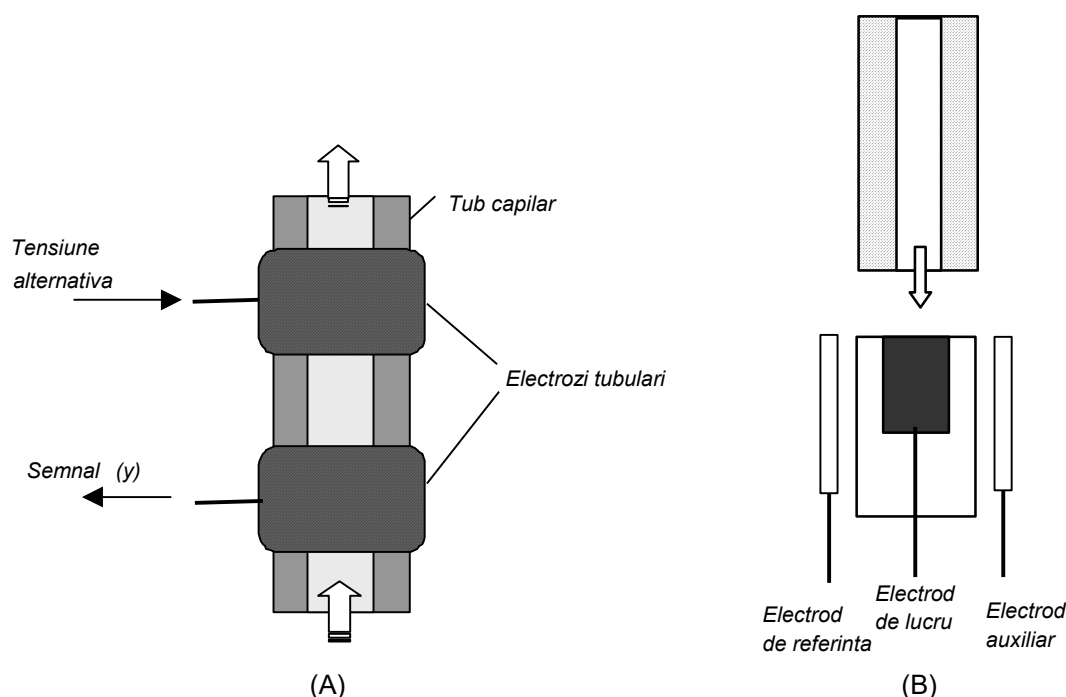


Fig. 8.12: (A) Detector conductometric. (B) Detector amperometric de tip "wall-jet". Săgețile indică direcția de curgere a soluției.

Detecția amperometrică se poate efectua cu ajutorul unui ultramicroelectrod plasat în apropierea capătului terminal al capilarei și dispus astfel încât lichidul să curgă de-a lungul suprafeței acestuia (Fig. 8.12 (B)). Această metodă prezintă un anumit grad de specificitate, deoarece se aplică numai compușilor electrochimic-activi, iar selecția judicioasă a potențialului de electrod permite eliminarea unor eventuale interferențe (Fig. 8.13). Totodată, metoda amperometrică se caracterizează printr-o limită de detecție foarte joasă.

Detecția potențimetrică, cu ajutorul unor electrozi ion-selectivi miniaturali, se află încă în stadiu de dezvoltare, fiind susceptibilă de numeroase aplicații.

Metodele electrochimice de detecție²⁹ prezintă avantajul că necesită o instrumentație relativ simplă și permit detecția directă a unor specii chimice care nu au proprietatea de a absorbi lumina.

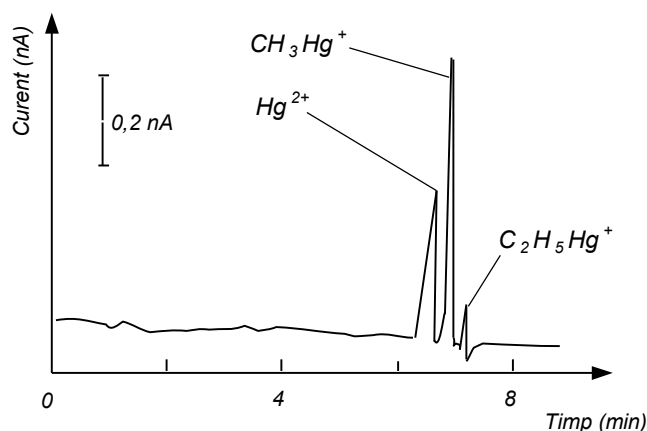


Fig. 8.13: Determinarea unor specii ale mercurului prin electroforeză cu detecție amperometrică. Proba conține 63 ng/l Hg^{2+} , 8 $\mu\text{g/ml}$ CH_3Hg^+ și 6 $\mu\text{g/ml}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$. Condiții experimentale: diametrul capilarei: 65 μm ; sistem tampon: creatinină + acid acetic (pH 4,8); tensiunea electroforetică, 25 kV; electrod de lucru, microdisc de aur (25 μm diametru), polarizat la -0,2 V. Dacă electrodul se polarizează la -0,8 V, detecția Hg^{2+} este perturbată de Cd^{2+} , iar ionul Cu^{2+} împiedică detecția speciei $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$. Adaptat cu permisiune după E. P. C. Lai, W. Zhang, X. Trier, A. Georgi, S. Kowalski, S. Kennedy, T.M. Muslim, E. Dabek-Zlotorzynska, *Anal. Chim. Acta*, **364** (1998) 63 (Copyright ©1998 Elsevier).

Spectrometria de masă este metoda de detecție care oferă cel mai amplu volum de informație asupra compoziției probei. În acest caz, jetul de fluid de la ieșirea coloanei este aspirat într-un spectrometru de masă. Identificarea componentilor se realizează nu numai prin intermediul timpului de migrare, ci și pe baza spectrului de masă caracteristic. Dacă doi componenți nu pot fi separați electroforetic și au timpi de migrare identici, ei pot fi totuși identificați prin semnalele caracteristice din spectrul de masă comun. Aparatura necesită de această metodă este, însă, cu mult mai costisitoare decât în cazurile precedente.

Limita de detecție în electroforeza capilară depinde, în mare măsură, de metoda de detecție, ca o consecință a faptului că volumul de probă supus analizei este extrem de mic. Valori orientative pentru limita de detecție sunt grupate în Tabelul 8.1.

²⁹ T. Kappes, P. C. Hauser, *Electroanalysis*, **12** (2000) 165; A. Wang, Y. Fang, *Electrophoresis*, **21** (2000) 1281.

Tabelul 8.1: Limita de detecție în electroforeza în tub capilar.

Metoda de detecție	Limita de detecție masică (mol)	Limita de detecție în unități de concentrație (mol/l)
Absorbția radiației (UV-Vis)	$10^{-13} - 10^{-16}$	$10^{-5} - 10^{-8}$
Fluorescență	$10^{-15} - 10^{-17}$	$10^{-7} - 10^{-9}$
Fluorescență cu excitare prin radiație de tip laser	$10^{-18} - 10^{-19}$	$10^{-14} - 10^{-16}$
Amperometrie	$10^{-18} - 10^{-19}$	$10^{-10} - 10^{-11}$
Conductometrie	$10^{-15} - 10^{-16}$	$10^{-7} - 10^{-8}$
Spectrometria de masă	$10^{-15} - 10^{-17}$	$10^{-8} - 10^{-9}$

8.7.2. Introducerea probei în tubul capilar

S-a menționat deja (Secțiunea 8.5) **procedeul electrocinetic** de introducere a probei, care se realizează prin substituirea rezervorului 2 (Fig. 8.5) cu vasul care conține proba (5). Atât migrarea analitului, cât și curgerea electroosmotică contribuie la aspirarea probei în tubul capilar. Ca urmare, cantitatea introdusă depinde de mobilitatea electroforetică a fiecărui component. Pe de altă parte, mobilitatea electroosmotică depinde de proprietățile probei, în ansamblu. De aceea, variații în compoziția matricei afectează în mod defavorabil reproductibilitatea operației de introducere a probei. Parametrii experimentali care determină volumul aspirat sunt durata de aspirare și tensiunea aplicată.

Procedeul hidrodinamic de introducere a probei se bazează pe crearea unei diferențe de presiune între capetele capilare, vasul cu proba fiind plasat în locul rezervorului cu soluție tampon 2 (Fig. 8.5). Diferența de presiune se poate realiza prin două metode: suprapresiune în vasul cu proba sau vacuum în rezervorul 2' (Fig. 8.5). Același efect se produce pe baza unei diferențe de nivel între vasul cu proba și rezervorul 2' (procedeul hidrostatic).

Dintre parametrii probei, doar vâscozitatea poate influența cantitatea introdusă în capilară. Ca urmare, procedeul hidrodinamic are o reproductibilitate mai bună decât cel electrocinetic. Cantitatea de probă aspirată se poate ajusta prin intermediul diferenței de presiune și a duratei de aspirare.

Dat fiind volumul foarte mic de probă care se introduce în tubul capilar (1 - 50 nl), reproductibilitatea rezultatelor analizei depinde de reproductibilitatea etapei de introducere a probei. Creșterea volumului are consecințe favorabile asupra procesului de detecție. Un volum prea mare de probă poate avea, însă, efecte nefavorabile, cum ar fi lărgirea sau deformarea picurilor.

8.8. Eficiența și rezoluția separării electroforetice

Eficiența unei metode de separare exprimă capacitatea metodei de a pune în evidență componente cu proprietăți foarte apropiate. Eficiența separării electroforetice se definește cu ajutorul unor concepte și mărimi preluate de la metodele cromatografice.

Pentru a putea distinge două zone învecinate este necesar ca lărgimea fiecărei zone să fie cât mai mică. De regulă, lărgimea zonei este datorată unor fenomene aleatoare, ceea ce permite descrierea picului printr-o funcție de tip Gauss:

$$y = \frac{k}{\sigma} \exp \left[-\frac{(t - t_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (8.12)$$

unde k este o constantă de etalonare a detectorului iar σ reprezintă dispersia (Fig. 8.14 (A)). Lărgimea picului, w (Fig. 8.14 (A)) este corelată cu dispersia astfel:

$$w = 4\sigma \quad (8.13)$$

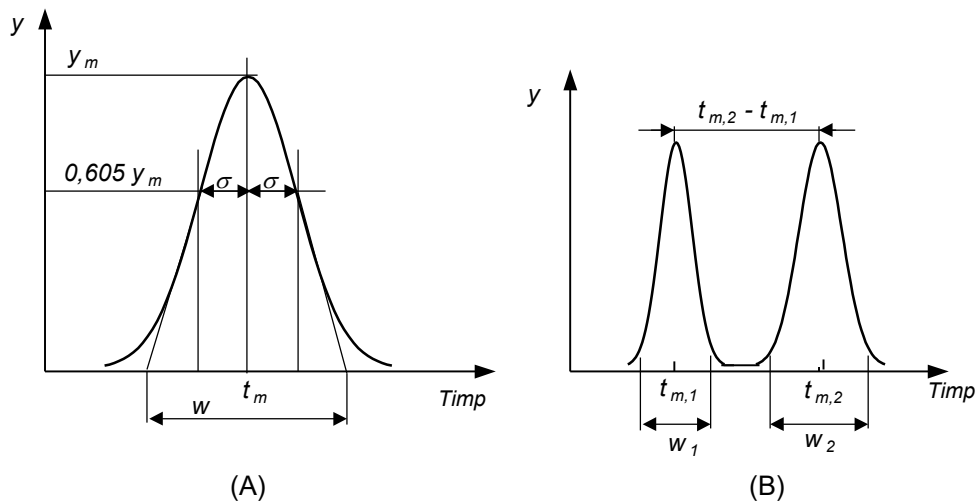


Fig. 8.14: Definirea parametrilor care exprimă eficiența și rezoluția unei separări electroforetice.

Eficiența separării este cu atât mai mare cu cât σ este mai mic. În practică, se obișnuiește a se exprima eficiența separării cu ajutorul unor mărimi corelate cu dispersia, anume, numărul de talere teoretice, N , sau înălțimea talerului teoretic, H :

$$N = \left(\frac{l_e}{\sigma} \right)^2 \quad (8.14a)$$

$$H = \frac{l_e}{N} \quad (8.14b)$$

Capacitatea de a separa doi componenți cu picuri învecinate se exprimă prin mărimea denumită rezoluție, R , care se definește astfel (Fig. 8.14 (B)):

$$R = \frac{t_{m,2} - t_{m,1}}{(w_1 + w_2)/2} = \frac{t_{m,2} - t_{m,1}}{4\sigma} \quad (8.15)$$

Forma finală a ecuației (8.15) rezultă din faptul că $w_1 \cong w_2$ pentru două picuri învecinate. Rezoluția indică, sub forma unei valori numerice, selectivitatea metodei. Se observă că o creștere a dispersiei are ca efect micșorarea rezoluției.

Mărimea dispersiei depinde de factori intrinseci, ca și de o serie de parametri experimentali.

Din prima categorie face parte fenomenul de difuziune moleculară. Datorită gradientilor de concentrație de la limitele zonei, componenții probei difuzează în ambele direcții, ceea ce conduce la lărgirea treptată a zonei pe măsură ce aceasta avansează în capilară. Acest proces este inevitabil, iar efectul de lărgire este cu atât mai marcat cu cât timpul de migrare este mai îndelungat. Dispersia moleculară este direct proporțională cu coeficientul de difuziune al solutului.

Dintre parametrii experimentali care influențează rezoluția, trebuie menționat mai întâi lungimea stratului de probă introdus în capilară (w_i). Dacă aceasta este mai mare decât dispersia moleculară (în unități de lungime aceasta este dată de produsul $w \times v_a$), atunci eficiența și rezoluția vor fi alterate. De aceea, se recomandă ca w_i să nu depășească 1 - 2 % din lungimea capilarei.

Încălzirea coloanei de lichid prin efect Joule poate produce gradienti de temperatură și, în consecință, mișcări dezordonate ale lichidului. Acestea duc la creșterea dispersiei, dar o bună termostatare, ca și menținerea tensiunii sub anumite limite, previne astfel de efecte.

Adsorbția solutului pe suprafața capilarei conduce, de asemenea, la etalarea zonei pe o distanță mai mare. Adsorbția se poate datora unor interacțiuni electrostatice între solut și suprafață. În acest caz, se poate recurge la diminuarea sarcinii superficiale prin modificarea pH-ului sau a concentrației tamponului. Creșterea tăriei ionice conduce la diminuarea mobilității electroosmotice, reducându-se astfel efectul de frânare a solutului datorat adsorbției.

Modificarea structurii chimice a suprafeței este o altă cale de a preveni efectele negative ale adsorbției.

În sfârșit, trebuie menționată electrodispersia, datorată unor diferențe mari între rezistența electrică a zonei și cea a fluidului purtător. Electrodispersia face ca picurile să aibă o formă asimetrică.

În comparație cu metodele cromatografice, eficiența electroforezei în tub capilar este în general mult superioară, datorită profilului de curgere aplatizat (Fig. 8.4). Difuziunea moleculară are efecte comparabile în ambele metode iar alte cauze de alterare a rezoluției electroforetice pot fi menținute sub control prin optimizarea condițiilor experimentale.

8.9. Aplicații analitice ale electroforezei în tub capilar

Electroforeza zonală permite determinarea de compuși ionici organici, anorganici sau de natură biologică. Dacă se recurge la cromatografia electrocinetică micelară, domeniul de aplicare se extinde și la compuși neionici de diferite proveniențe.

Astfel de aplicații sunt deosebit de importante în diverse domenii științifice sau tehnologice, ca, de exemplu biologia moleculară, farmacologia și tehnologia produselor farmaceutice, industria alimentară și controlul poluării mediului.

Bibliografie

1. F. Foret, L. Krivánková, P. Bocek, *Capillary Zone Electrophoresis*, VCH, Weinheim, 1993.
2. J. P. Landers (coord.), *Handbook of Capillary Electrophoresis*, ediția a 2-a, Boca Raton, CRC Press, 1997.
3. S. M. Lunte, D. M. Radzik (coord.), *Pharmaceutical and Biomedical Applications of Capillary Electrophoresis*, în *Progress in Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Vol. 2, Pergamon, Oxford, 1996.
4. R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*, Academic Press, San Diego, 2000.
5. R. A. Frazier, J. M. Ames, H. E. Nursten, *Capillary Electrophoresis for Food Analysis: Method Development*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.

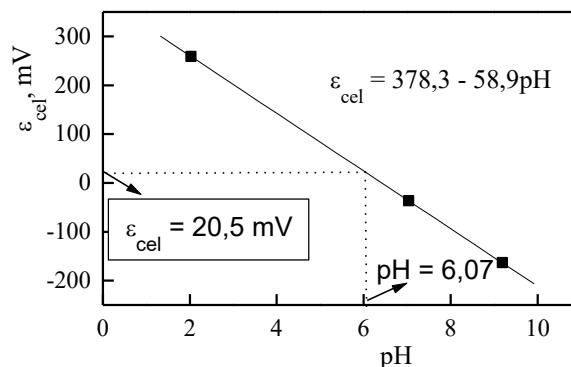
SOLUȚIILE PROBLEMELOR

Capitolul 4

-
- 1) $L_{KCl} = 1/R_{KCl}$; $L_{KCl} = \theta \lambda_{KCl}$; $\theta = 1/(R_{KCl} \lambda_{KCl}) = 0,0078 \text{ m}$
 $L_{NaCl} = \theta \lambda_{NaCl}$; $\lambda_{NaCl} = 1/(R_{NaCl} \theta) = 2,2465 \text{ Sm}^{-1}$; $\Lambda_{NaCl} = \lambda_{NaCl}/c$;
 $c = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} = 0,2 \cdot 10^3 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$; $\Lambda_{NaCl} = 11,2325 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.
-
- 2) $\text{AgCl}_{(s)} \leftrightarrow \text{AgCl}_{(aq)} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$; $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S_{\text{AgCl}}^2$; $1/50 = L_{\text{AgCl}} + L_{\text{H}_2\text{O}}$; $L_{\text{AgCl}} = 1/50 - 1/100 = 10^{-2} \text{ S}$; $L_{\text{AgCl}} = \theta \lambda_{\text{AgCl}} = \theta \Lambda_{\text{AgCl}} S_{\text{AgCl}} = \theta S_{\text{AgCl}}(\Lambda_{\text{Ag}} + \Lambda_{\text{Cl}})$; $S_{\text{AgCl}} = 1,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $K_s = 2,24 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2\cdot\text{l}^{-2}$.
-

Capitolul 5

- 1) Se recomandă reprezentarea grafică a datelor conform modelului alăturat. pH-ul probei necunoscute se poate determina prin interpolare grafică (metodă mai puțin precisă) sau pe baza ecuației funcției de etalonare a electrodului de sticlă (înscrisă în graficul alăturat), determinată prin metoda celor mai mici pătrate.



-
- 2) T.E.M. pentru proba de apă reziduală (volumul V_o) este $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 - S \log c_x$ iar după adaosul de soluție etalon ($V_a = 1 \text{ ml}$) este $\varepsilon_2 = \varepsilon_0 - S \log \frac{V_o c_x + V_a c_a}{V_o + V_a}$.

Prin diferența celor două relații și antilogaritmare rezultă:

$$10^{\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{S}} = \frac{c_x V_o + c_a V_a}{c_x V_o + c_a V_a} \text{ și } c_x = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

- 3) Inițial T.E.M. este $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 - S \log c_x$, unde $S = 59,2/2 \text{ mV}$. Prin adaos de azotat de argint are loc reacția de formare a unui compus greu solubil: $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ iar concentrația S^{2-} rămas neprecipitat este $c' = (c_x V_o - 0,5 c_a V_a)/V_o$. T. E. M. măsurată este $\varepsilon_2 = \varepsilon_0 - S \log c'$. Procedând ca la problema 2) rezultă

$$c_x = \frac{0,5 c_a V_a}{V_o \left(1 - 10^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/S} \right)}, c_x = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

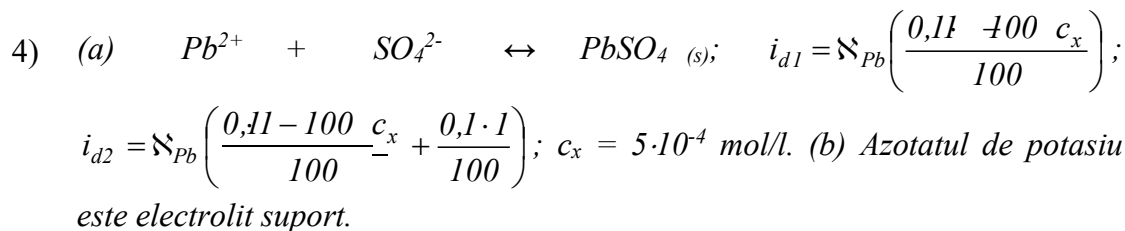
- 4) $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 - S \log (a_{\text{Ca}})_{\text{indicat}}$; $(a_{\text{Ca}})_{\text{indicat}} = (a_{\text{Ca}})_{\text{real}} + 0,1(a_{\text{Ca}})_{\text{real}}$ (la o eroare de 10%); $(a_{\text{Ca}})_{\text{indicat}} = 1,1(a_{\text{Ca}})_{\text{real}}$. Interferența ionului Na^+ în determinarea Ca^{2+} se exprimă în funcția de etalonare astfel: $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 - S \log((a_{\text{Ca}})_{\text{real}} + k_{\text{Na}} a_{\text{Na}}^2)$; $(a_{\text{Ca}})_{\text{indicat}} = (a_{\text{Ca}})_{\text{real}} + k_{\text{Na}} a_{\text{Na}}^2$; $a_{\text{Na}} = (0,1 (a_{\text{Ca}})_{\text{real}}/k_{\text{Na}})^{1/2} = 0,223 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
-

Capitolul 6

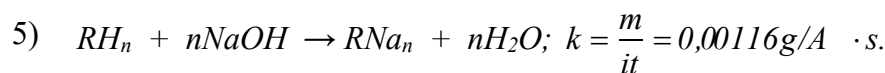
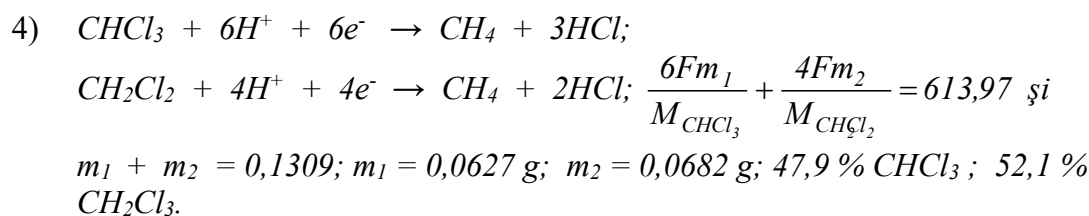
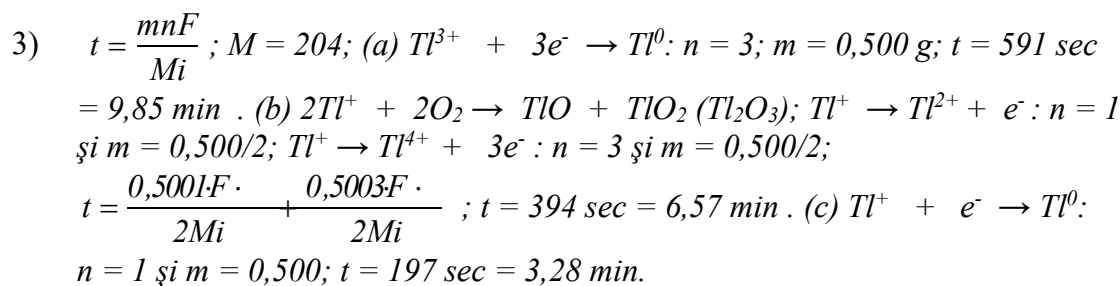
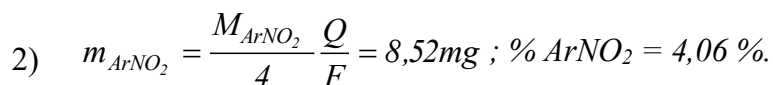
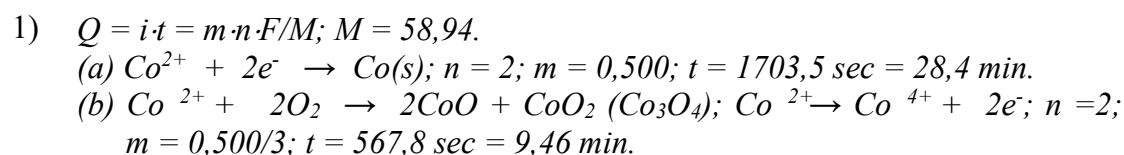
- 1) $i_{d1} = \aleph_{\text{Pb}} c_1$; $i_{d2} = \aleph_{\text{Pb}} c_2$; $(25 + 5)c_2 = 25c_1 + 5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$; $i_{d1}/i_{d2} = c_1(25 + 5)/(25c_1 + 5 \cdot 5 \cdot 10^{-3})$; $c_1 = 5,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.
-

- 2) i_1 - curent rezidual; $i_2 = i_1 + i_{d1}$; $i_2 = i_1 + i_{d2}$; $i_{d1} = \aleph_{\text{Cd}} c_1$; $i_{d2} = \aleph_{\text{Cd}} c_2$; $i_{d1}/i_{d2} = c_1/c_2$; $c_1 = 0,5 \cdot 0,01/(5 + 0,5)$; $c_2 = (0,5c_x + 0,5 \cdot 0,01)/(5 + 0,5 + 0,5)$; $c_x = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.
-

- 3) $i_{d1} = \aleph_{\text{Cu}} \cdot 5c_x/(20 + 5)$; $i_{d2} = \aleph_{\text{Cu}} \cdot 5 \cdot 5 \cdot 10^{-2}/(20 + 5)$; $c_{\text{Cu}} = 2,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.
-



Capitolul 7



BIBLIOGRAFIE GENERALĂ

1. J. Heyrovský și J. Kůta, *Principles of Polarography*, Academic Press, New York, 1966.
2. J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, Interscience, New York, 1958.
3. G. Charlot, J. Badoz-Lambling și B. Trémillon, *Electrochemical Reactions: The Electrochemical Methods of Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1962.
4. A. J. Bard și L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Willey, New York, 1980. Ed. a 2-a: 2001.
5. Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, Ellis Horwood, Chichester, 1976. Ed. a 2-a, Ellis Horwood, New York, 1994.
6. A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1980.
7. E. A. M. F. Dahmen, *Electroanalysis: Theory and Applications in Aqueous and Non-Aqueous Media and in Automated Chemical Control*, Elsevier, Amsterdam, 1986.
8. J. A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications*, Wiley, New York, 1982.
9. G. Henze și R. Neeb, *Electrochemische Analytik*, Springer, Berlin, 1986.
10. B. H. Vassos și G. W. Ewing, *Electroanalytical Chemistry*, Wiley, New York, 1983.
11. J. Wang , *Analytical Electrochemistry*, VCH, New York, 1994. Ed. a 2-a, Wiley-VCH, New York, 2000.
12. P. M. S. Monk, *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*, Wiley, Chichester, 2001.
13. C. M. A. Brett și A. M. O. Brett, *Electroanalysis*, Oxford University Press, 1998.
14. A. J. Bard (coord.), *Electroanalytical Chemistry – A Series of Advances*, Marcel Dekker, New York, Vol. 1- 21.

15. M. R. Smith și J. G. Voss (coord.), *Analytical Voltammetry*, Vol. XXVII în G. Svehla (coord.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1992.
16. P. H. Rieger, *Electrochemistry*, Chapman & Hall, New York, 1994.
17. Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1985.
18. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak și J. L. Roberts Jr., *Electrochemistry for Chemists*, John Wiley, New York, 1995.
19. L. Kekedy, *Senzori metalici și ion-selectivi*, Editura Academiei, București, 1983.
20. P. T. Kissinger și W. R. Heineman (coord.), *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
21. R. Kalvoda (coord.), *Electroanalytical Methods in Chemical and Environmental Analysis*, Plenum Press, New York, 1987.
22. V. Brabec, D. Walz și G. Milazzo (coord.), *Experimental Techniques in Bioelectrochemistry*, Vol. 3, Birkhäuser - Basel, 1996.
24. J. Koryta (coord.), *Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices*, Wiley, Chichester, 1980.
25. W. C. Purdy, *Electroanalytical Methods in Biochemistry*, McGraw-Hill, New York, 1965.
26. M. Whitfield și D. Jagner, (coord.), *Marine Electrochemistry: A Practical Introduction*, Wiley, Chichester, 1981.
27. D. A. Skoog și J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, New York, 1992, 1998.
28. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, New York, 1992, 1996.
29. A. Ion și F. G. Bănică, *Metode electrochimice în analiza chimică*, ed. 1, Editura Printech, București, 2000.
31. D. Ceașescu, *Tratarea statistică a datelor chimico-analitice*, Editura Tehnică, București, 1973.
32. J. C. Miller și J. N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1996.

